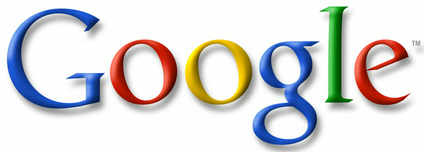
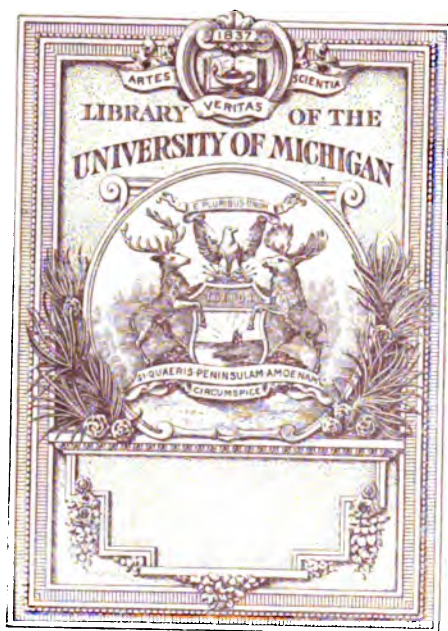
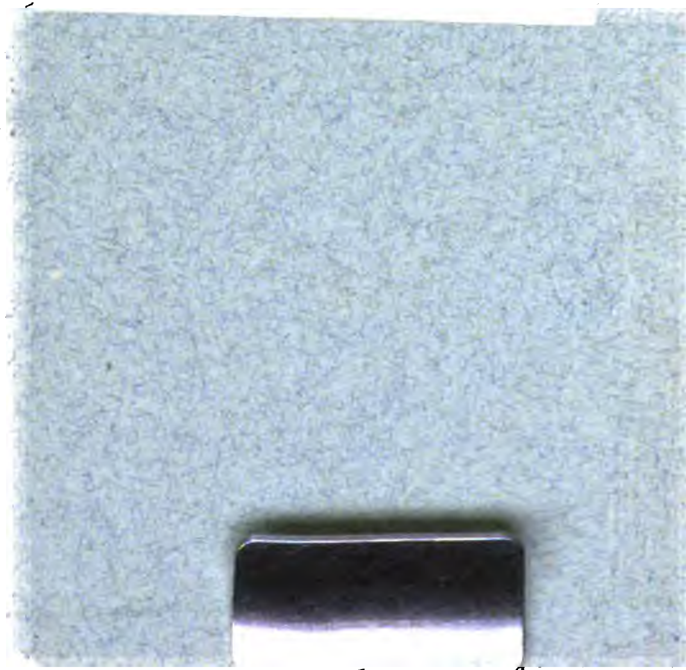






1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ANNALES
DES MINES

Les Annales des Mines sont publiées sous les auspices de l'Administration des Mines et sous la direction d'une Commission spéciale, nommée par le Ministre des Travaux publics. Cette Commission, dont font partie le directeur des routes, de la navigation et des mines et le chef du service, du personnel, de la comptabilité et du secrétariat, est composée ainsi qu'il suit :

L'Administration a réservé un certain nombre d'exemplaires des Annales des Mines pour être envoyés soit, à titre de don, aux principaux établissements nationaux et étrangers consacrés aux sciences et à l'art des mines, soit, à titre d'échange, aux rédacteurs des ouvrages périodiques, français et étrangers, relatifs aux sciences et aux arts.

Les lettres et documents concernant les Annales des Mines doivent être adressés, *sous le couvert de M. le Ministre des Travaux publics*, à M. l'inspecteur général, secrétaire de la Commission des Annales des Mines.

Les auteurs reçoivent *gratis* 20 exemplaires de leurs articles.

Ils peuvent faire faire des tirages à part, à raison de 9 francs par feuille jusqu'à 50, 10 francs de 50 à 100, et 5 francs en plus pour chaque centaine ou fraction de centaine à partir de la seconde. — Le tirage à part des planches est payé 10 francs par planche et par cent exemplaires ou fraction de centaine. Les planches extraordinaires sont payées au prix de revient.

Le brochage, y compris couverture imprimée et faux frais, est payé, pour une feuille seule ou une fraction de feuille, 3 francs le premier cent et $1^{f},25$ pour chaque centaine ou fraction de centaine en plus. Pour chaque planche, ou chaque nouvelle feuille de texte, il sera payé $0^{f},25$ par chaque centaine d'exemplaires.

La publication des Annales des Mines a lieu par livraisons, qui paraissent tous les mois.

Les douze livraisons annuelles forment trois volumes, dont deux consacrés aux matières scientifiques et techniques, et un consacré aux actes administratifs et à la jurisprudence. Ils contiennent ensemble 120 feuilles d'impression et 24 planches gravées environ.

Le prix de l'abonnement est de 20 francs pour Paris, de 24 francs pour les départements et de 28 francs pour l'Etranger.

Tours. — Imprimerie Deslis Frères.

ANNALES
DES MINES

OU

RECUEIL

DE MÉMOIRES SUR L'EXPLOITATION DES MINES

ET SUR LES SCIENCES ET LES ARTS QUI S'Y RATTACHENT

PUBLIÉES

SOUS L'AUTORISATION DU MINISTRE DES TRAVAUX PUBLICS

DIXIÈME SÉRIE.

MÉMOIRES. — TOME IX.

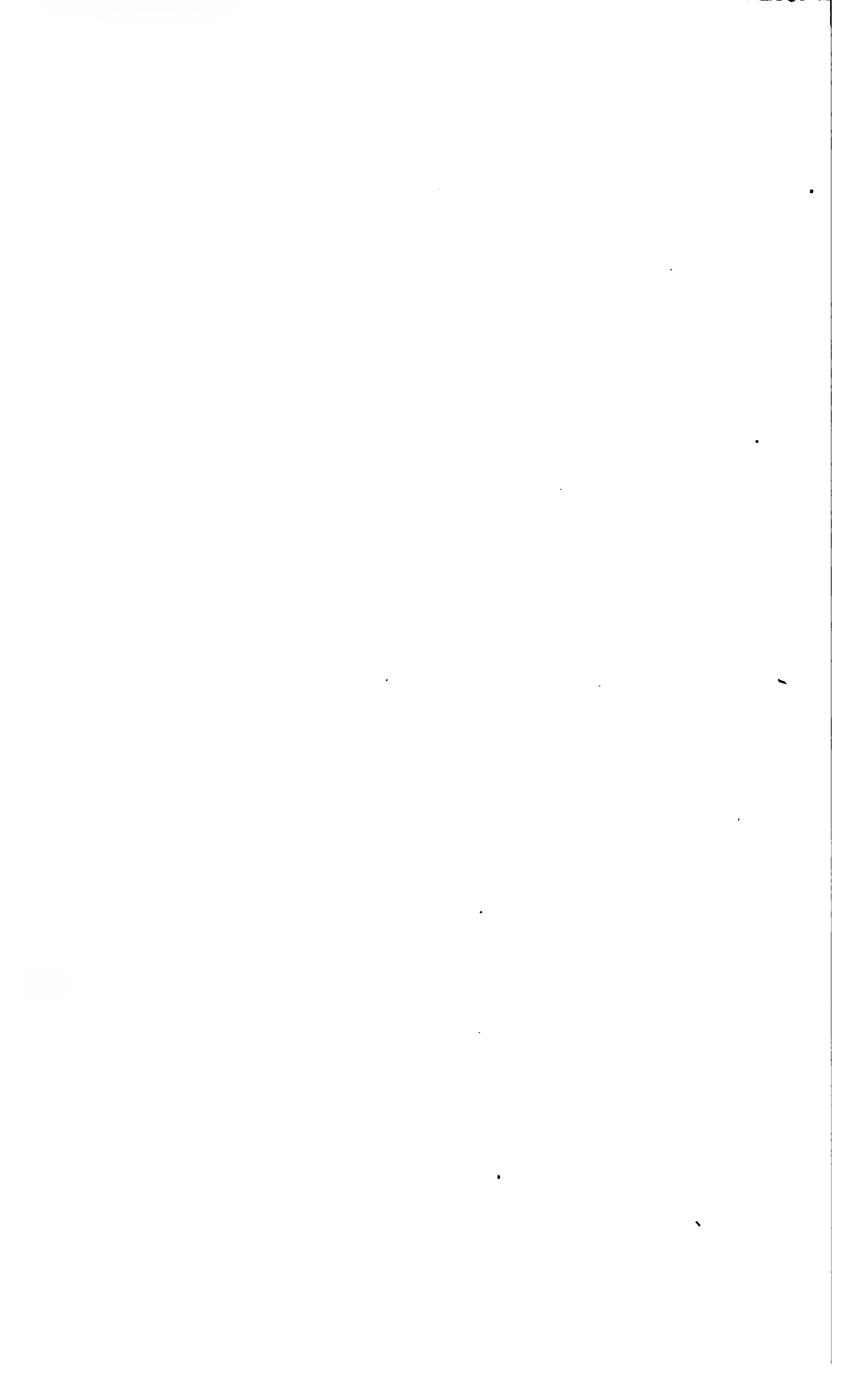
PARIS

H. DUNOD ET E. PINAT, ÉDITEURS

49, Quai des Grands-Augustins, 49

—

1906



ANNALES

DES MINES

OBSERVATIONS GÉOLOGIQUES

SUR

QUELQUES SOURCES THERMALES

(CESTONA, BAGNOLES, CHAUDES-AIGUES, MONT-DORE, ETC.)

Par M. L. De LAUNAY, Ingénieur en Chef des Mines,
Professeur à l'École Nationale supérieure des Mines.

Je me propose de rassembler ici un certain nombre d'observations géologiques, faites sur diverses sources thermales, que j'ai eu l'occasion d'étudier en détail. Ces observations présentent ce caractère commun, que, dans chaque cas particulier, le mode d'émergence de la source et ses conditions d'alimentation apparaissent, lorsqu'on l'examine avec assez de soin, directement régis par les dispositions géologiques et topographiques de la région considérée. Ce sont donc de nouvelles preuves à l'appui de la théorie d'après laquelle les sources thermales sont, au moins pour la plupart, le résultat de simples circulations presque superficielles sans aucun caractère éruptif profond et mystérieux. Ces études font, en même temps, ressortir l'importance et le mode d'action des pressions hydrostatiques exercées par une rivière voisine sur un griffon thermal. En dehors de ces caractères communs, nous aurons à étudier, dans les pages qui vont suivre, quatre types de sources très différents et également nets :

1° A Cestona, une source en terrain calcaire fissuré, alimentée par les gouffres naturels d'un plateau calcaire, à la façon des sources vauclusiennes dans le Tarn ou la Lozère, et venant se localiser, dans une vallée profonde, au contact de ces calcaires avec des schistes imperméables superposés ;

2° A Bagnoles, une source au milieu de quartzites disloqués, alimentée par une longue crête rectiligne de ces quartzites et dont les eaux ressortent par une fracture tectonique transversale, à son intersection avec une profonde vallée ;

3° A Chaudes-Aigues, une source alimentée par des plateaux cristallophylliens et remontant, au fond d'une vallée, dans une sorte de puits de captage naturel formé par une couronne circulaire de filons de microgranulite ;

4° Au Mont-Dore, une source alimentée par des plateaux de roches éruptives tertiaires et dont l'émergence se place à la rencontre d'une large vallée avec une ligne de faille suivie par des dykes de phonolithe.

CHAPITRE I.

SOURCE THERMALE DE CESTONA (GUIPUZCOA).

La source thermale de Cestona est située dans les Pyrénées espagnoles, à l'ouest de Saint-Sébastien, entre la plage connue de Zarauz et le couvent de Loyola, à environ 8 kilomètres de la côte, dans le fond d'une vallée où coule le Rio Urola (Pl. I, *fig.* 1). Sa température est, depuis les derniers captages, de 31° ; sa minéralisation, formée surtout de chlorure de sodium et de sulfate de soude, comprend les éléments suivants (ancien puits fort) (*) :

(*) 1891, D. Amos Calderon Martinez, *Clinica terapeutica del Establecimiento hidromineral de Cestona* (Madrid).

Chlorure de sodium	5,59	grammes
— calcium	2,06	
— potassium	0,002	
Sulfate de chaux	4,79	
— soude	0,52	
— magnésie	0,38	
Bicarbonate de chaux	0,004	
— magnésie	0,0026	
Silice	0,15	
Alumine	0,15	
Oxyde de fer	0,001	
TOTAL	13,649	grammes.
Gaz en dissolution. Acide carbonique	2,60	cent. cubes
Gaz en dissolution. Oxygène	5,06	
Gaz en dissolution. Azote	12,01	

En raison de ces propriétés, ces sources sont exploitées depuis 1774, activement fréquentées et assimilées aux sources allemandes de Carlsbad, Hombourg ou Kissingen. En France, elles n'ont pas d'équivalent exact.

Le croquis géologique et la coupe ci-joints (Pl. I, *fig.* 1 et 2), dus à une obligeante communication de M. Ramon Adan de Yarza (*), montrent approximativement quelle est la disposition générale de la contrée.

Vers l'Est, un massif de granite et de schistes primaires, situé à l'Est d'Oyarzun et continué au delà de la frontière française, est bordé à l'Ouest d'une zone de grès et conglomérats triasiques, à laquelle succèdent des calcaires jurassiques (Tolosa, Villabona) jusqu'à une ligne N.E.-S.W. allant à peu près de Zumarraga à Hernani. A l'Ouest de cette ligne, commence, avec des caractères différents, la région qui nous intéresse seule en ce moment pour les sources de Cestona : région formée de terrains crétacés, dont les plissements, au lieu d'être N.E.-S.W., sont E.W., et comprenant un certain nombre de traînées d'ophite

(*) M. Adan de Yarza a publié, en 1900, sans nom d'auteur, une carte géologique au 1/100.000e du Guipuzcoa (mapa petrografico en bosquejo).

allongées parallèlement à la direction des strates (Placencia, Vergara, Villabona).

La coupe des terrains crétacés est très hypothétique, en raison de la rareté extrême des fossiles, des dislocations nombreuses, des renversements constatés ou possibles, et sujette sans doute à revision sur plusieurs points. M. Adan de Yarza en résume ainsi, de haut en bas, les principaux termes :

12. *Grès de Guetaria, Saint-Sébastien, Passages et du Jaizquibel* (sans fossiles ; crétacé supérieur probable, ou, d'après Stuart Menteath, éocène inférieur).

11 et 10. *Marnes cénomaniennes, avec intercalations gréseuses plus abondantes au sommet.* — Terrain de marnes fissiles, à teinte sombre, se divisant spontanément en petits blocs arrondis. De nombreuses carrières entre Arona et Zumaya exploitent ces marnes pour chaux hydraulique, faisant concurrence en Espagne au ciment Portland (production : 30.000 tonnes en 1900).

9. *Grès cénomaniens.* — Zone mince, visible d'Hernani à Zoravilla.

8. *Calcaires urgoniens* (*). — Niveau alimentant les sources de Cestona. Calcaire généralement grisâtre à masses coralliennes, à stratification peu visible dans le détail, très fissuré, et présentant des intercalations (?) de grès, schistes et lignites à Aizarna, à l'Est de Cestona. Ces veines ligniteuses, de 0m,10 à 1 mètre d'épaisseur, sont exploitées par galeries souterraines, et les charbons sont descendus par câbles aériens pour alimenter les fours à chaux de Zumaya.

7 et 6. *Schistes gréseux et psammites néocomiens avec grès dominant au sommet.* — Les bancs supérieurs, renfermant quelques orbitolines, sont visibles seulement au Sud de Zumarraga, vers Oñate. Les bancs inférieurs, sans aucun fossile, se trouvent, aux sources de Cestona, en contact probablement anormal avec les calcaires urgoniens. Ces bancs inférieurs, très gréseux dans la montagne au-dessus des sources, sont, au contraire, schisteux, et passent à l'ardoise vers le Sud, sur la route de Cestona à Azpeitia.

Dans l'ensemble, ces couches diverses ont, depuis le

(*) Cet étage pourrait représenter l'albien.

mont Aizgorri au Sud, à peu près jusqu'au village de Cestona (1.500 mètres au Nord des sources), un plongement Sud; au delà, leur plongement est vers le Nord jusqu'à la mer. Il paraît y avoir un renversement général des terrains vers le Nord, avec étirement du flanc Nord des plissements, suivant lequel certains niveaux font défaut. Les sources de Cestona sont dans la voûte rompue d'un anticlinal renversé, au contact anormal des calcaires urgoniens, recouverts par les schistes néocomiens (*). Un peu plus au Nord, une ligne d'accidents est marquée par la réapparition très locale d'un lambeau de lias.

En outre, de nombreux pointements d'ophite apparaissent de divers côtés, avec un allongement général suivant la direction des strates, au milieu d'étages divers, du trias au crétacé supérieur. Ils sont, comme dans toute la zone pyrénéenne, accompagnés de sel et de gypse, tenant probablement à des lambeaux de trias, et nous verrons bientôt que la minéralisation de la source paraît due à ces éléments.

Quand on examine dans le détail la région des sources, on arrive à la conclusion très nette, et intéressante par sa netteté même, que l'alimentation souterraine des circuits hydrothermaux doit se faire par des eaux infiltrées à l'Est sur le haut plateau de calcaire urgonien, descendues en profondeur jusqu'au contact renversé des schistes néocomiens, sous lequel elles se sont accumulées et remontées, suivant ce contact, en empruntant leur minéralisation à un lambeau triasique en relation avec les ophites. C'est ce qu'indique en schéma le croquis ci-joint (*fig.* 1) et ce que je vais essayer de montrer.

Tout d'abord, lorsqu'on parcourt le plateau des calcaires urgoniens, on est immédiatement frappé par leur

(*) Le contact, autant que j'ai pu en juger dans une exploration sommaire, paraît se faire un peu obliquement sur la stratification, par dislocation et non par superposition simple.

topographie très spéciale, tenant à l'existence d'une série de bassins sans écoulement, dont les deux principaux se trouvent : l'un à l'Ouest de Cestona, à Lastar, et l'autre à l'Ouest de la Deva, entre le Monte Arno et le Monte Arnovate. Ce ne sont pas ces deux grands bassins de l'Ouest qui me paraissent alimenter les sources, mais une série d'autres plus petits, situés presque immédiatement

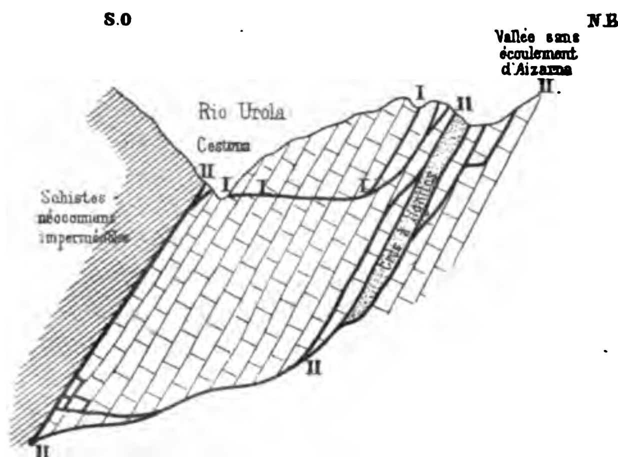


Fig. 1. — Coupe N.E.-S.W. par Aizarna et la source de Cestona.

à l'Est, autour d'Aizarna. De ce côté, on observe, sur le plateau, plusieurs vallées circulaires ou elliptiques ayant de 500 à 1.000 mètres de diamètre, des puits plus étroits de 50 à 100 mètres, de véritables abîmes présentant l'aspect bien connu des plateaux des Causses et du Karst. Des intercalations de terrains gréseux et schisteux, avec des veines minces de lignite que l'on exploite près d'Aizarna, paraissent avoir contribué par leur contact à faciliter l'infiltration des eaux et l'action érosive de celles-ci sur le calcaire ; plusieurs de ces abîmes naturels suivent la ligne de contact du calcaire et du grès.

Il est évident que tous ces vides absorbent comme une éponge les eaux superficielles; les sources font absolument défaut sur le plateau, et l'alimentation d'eau des villages ne peut s'obtenir que par des citernes. Une grande partie de ces eaux, après avoir suivi souterrainement des diaclases élargies, doit arriver, conformément au mécanisme ordinaire des circulations en terrain calcaire (*fig.* 1, courbe I), au fond de la vallée du Rio Urola, qui recoupe ces calcaires et où il sort, en effet, de larges sources, comme on en trouve dans les vallées des Causses, de Dalmatie, d'Istrie, du Monténégro, de Syrie, etc.

C'est ainsi qu'entre Cestona et la source thermale on a, au niveau de la rivière, une belle source semblable formant un gros ruisseau dans une véritable grotte. En outre, le calcaire est, au fond de la vallée, rempli de cavités d'érosion, de vides tubulaires de $0^m,30$ à 1 mètre de diamètre, tantôt verticaux, tantôt même horizontaux, qui représentent évidemment d'anciennes conduites naturelles, mises actuellement à jour par le progrès du creusement de la vallée : conduites où a dû se faire autrefois la circulation souterraine des eaux.

Mais, à côté de ce phénomène simple et normal, il doit ici se produire un cas plus particulier : la descente d'une partie des eaux infiltrées par quelque large cassure (courbe II) jusqu'à 1.000 mètres de profondeur (d'où les 31° de température), l'accumulation sous le surplomb des schistes néocomiens imperméables, la remontée en raison de la charge accumulée en arrière et, finalement, l'émergence au contact du calcaire et des schistes, ou plutôt, au voisinage de ce contact, dans toutes les cassures des calcaires. C'est dans ces cassures que sortaient, jusqu'en 1901, les anciennes sources, plus ou moins mélangées d'eau froide de la montagne et, par suite, ne dépassant pas 27°,5. La théorie précédente s'est trouvée admirablement vérifiée par les derniers travaux de re-

cherches exécutés en 1902, dans lesquels une galerie, menée jusqu'au contact des calcaires et des schistes, a trouvé, comme on le verra bientôt, précisément dans ce contact, une première source abondante à une température supérieure (29°) ; après quoi, un autre travail du même genre a rencontré un peu plus loin une seconde source à 31°.

J'ajoute que l'hypothèse d'une minéralisation par le contact d'un peu de trias en relation avec quelque ophite, très vraisemblable déjà par la seule composition de l'eau et par la géologie de la région, rencontre un commencement de preuve dans l'existence de fragments d'ophite disloqués au-dessus des sources, sur cette zone de contact.

Les divers points de cette théorie se trouvent encore confirmés par l'étude plus détaillée des griffons et par les travaux de captage auxquels ils ont donné lieu.

Si l'on se reporte, en effet, à la *fig.* 2, on y voit en 1, 2, 3 et 7, les principales sources de Cestona, situées sur une série de fissures du calcaire : fissures, les unes parallèles aux strates, les autres transversales, souvent vides et élargies en sortes de grottes, souvent aussi remplies d'argile.

Les deux puits 1 et 2, profonds l'un de 5m,82, l'autre de 5m,62, ont, jusqu'à la fin de 1901, alimenté seuls la station thermale, au moyen d'une pompe actionnée par une roue hydraulique; depuis les derniers travaux, ils ont été laissés de côté. Le plus minéralisé était le puits 1 (source forte), dont la température variait de 27° à 27°,5, après avoir été, dit-on, plus élevée autrefois. Dans ces deux puits, l'eau thermale arrivait par une fissure du calcaire dans la direction du Sud-Ouest, c'est-à-dire en venant du contact des schistes. Au Sud du puits 1, le rocher calcaire présentait de larges crevasses avec de l'eau tiède ou même froide. En outre, vers le point 5 et, au sud de ce point, le long de la rivière, il existait alors diverses venues d'eau

chaude non captées, qui, bien qu'ayant certainement la même origine profonde, arrivaient à la surface par une

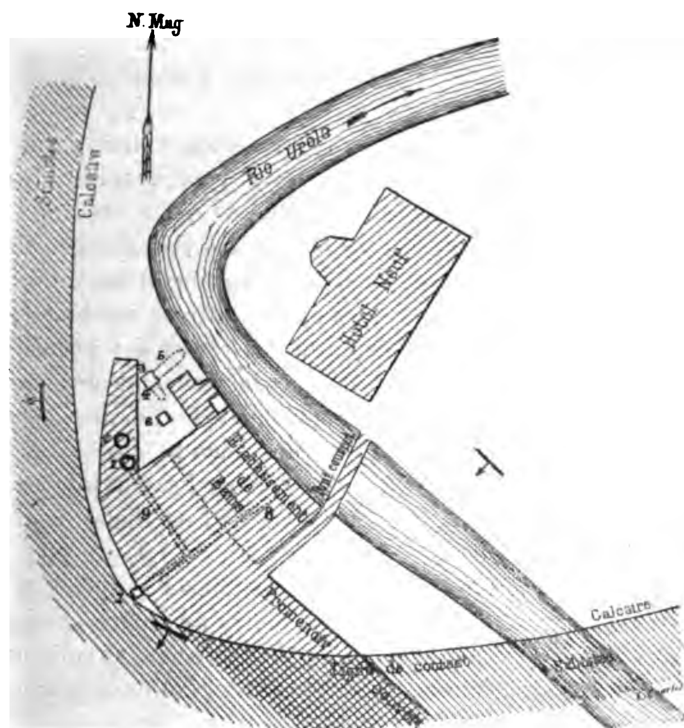


Fig. 2. — Plan général des sources de Cestona.

1. Ancien puits (source forte).
2. Ancien puits (source faible).
3. Puits nouveau (source San Ignacio), de 8m,50 de profondeur.
4. Amorce de galerie.
5. Galerie allant à la rivière.
6. Nouveau puits auxiliaire.
7. Nouvelle source Natividad de Nuestra Señora.
8. Déversoir de la nouvelle source.
9. Conduite provisoire de la nouvelle source à l'ancien puits principal où étaient placées les pompes.

diaclase indépendante, comme on en avait la preuve en constatant que l'une d'elles était d'une température un peu supérieure à celle de la source 1 et ne tarissait pas quand

on pompait dans le puits 1 à 2 mètres au-dessous de sa propre émergence (*).

A ces anciennes sources sont venues s'en substituer deux nouvelles plus chaudes et plus abondantes, par suite de travaux exécutés depuis la fin de 1901, d'après nos conseils, sous l'habile direction de M. Ramon Adan de Yarza.

Quelques détails sur ces travaux, malgré leur caractère un peu local, peuvent être utiles pour préciser les conditions de circulation superficielle, de débit, etc., auxquelles sont soumises ces sortes de sources émergeant dans un terrain calcaire très fissuré, au fond d'une vallée, le long d'une rivière. Le nombre des sources semblables est assez grand, et la difficulté de les capter est généralement assez considérable pour que des éléments de comparaison soient de nature à rendre quelques services. On verra d'ailleurs que le captage de l'une de ces sources nouvelles (San Ignacio) présente une application intéressante de la méthode des pressions hydrostatiques réciproques.

Tout d'abord, une première galerie, menée perpendiculairement au contact d'après les indications d'un ancien plan (*fig.* 2), est venue recouper en 7, exactement au contact des schistes et calcaires, c'est-à-dire tout à fait dans les con-

(*) On doit remarquer, à ce propos, combien il faut se garder des théories trop simplistes dans ces circulations d'eau souterraines et combien il est inexact de supposer des milieux absolument perméables, où les eaux communiquent librement d'un point à l'autre et prennent, en tous sens, aussitôt la forme d'équilibre voulue par les principes de l'hydrostatique ou de l'hydraulique. En réalité, on a affaire presque toujours à des massifs compacts coupés de fissures, où circulent des sortes de ruisseaux ou de rivières très localisées. Pour atteindre le point de moindre pression vers lequel les lois de l'équilibre devraient les conduire, ces veines aquifères auraient souvent à décrire un trajet si compliqué et si long que cette communication n'a pas le temps de se réaliser. On va en voir bientôt d'autres exemples ici même, et c'est un point sur lequel j'aurai à insister ultérieurement dans un autre mémoire en préparation sur l'hydrologie souterraine de la Dobroudja bulgare.

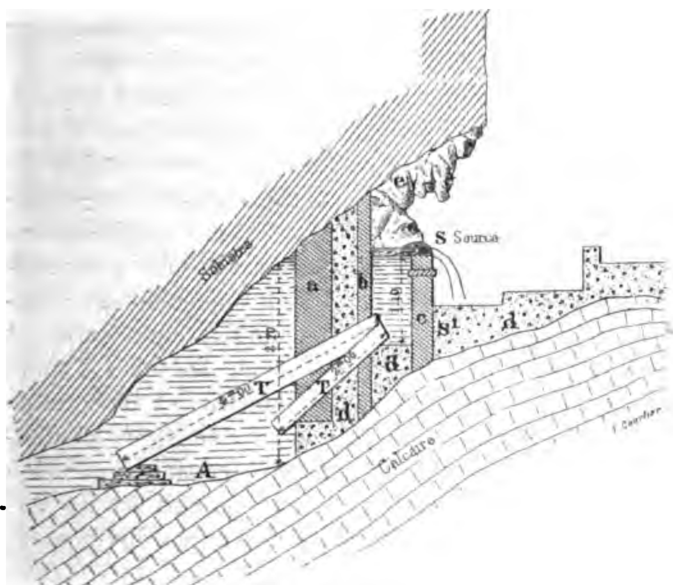


Fig. 3. — Source Natividad de Nuestra Señora. — Coupe verticale

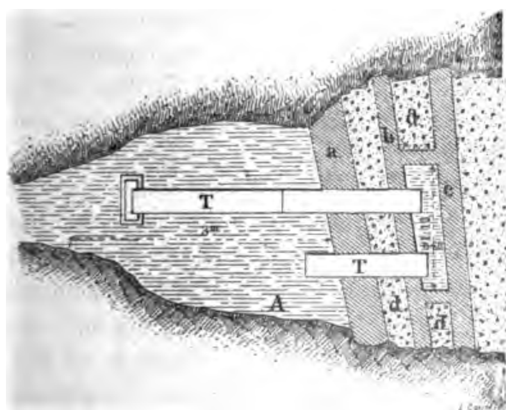


Fig. 4. — Source Natividad de Nuestra Señora, à Cestona.
Plan horizontal.

a, mur de briques de 0m,70 ; — *b*, mur de briques de 0m,12 ; — *c*, mur de briques de 0m,25 ; *d*, béton ; — *e*, grotte artificielle.

ditions qu'avait fait prévoir la théorie, une source abondante à 29° ou 29°,5 de température (*), sortant d'un vide naturel, source qu'on a appelée *Natividad de Nuestra Señora*, et qui est aujourd'hui spécialement employée pour le service de la buvette. Les *fig.* 3 et 4 montrent le mode de captage adopté. Le niveau d'émergence choisi a été déterminé, après une série de jaugeages, par des considérations locales, de manière à laisser la source s'écouler naturellement en 8 vers la rivière avec un embouteillage commode, le débit obtenu dans ces conditions étant suffisant pour les besoins. En cas de nécessité, les tubes T permettent de pomper à un niveau inférieur et d'accroître ainsi le débit ; mais on constate alors une légère diminution de température indiquant une certaine aspiration des eaux froides et, en même temps, on agit sur les anciennes sources 1 et 2, qui ne paraissent pas directement influencées au niveau choisi.

Avant l'exécution des derniers travaux, le débit en A (*fig.* 3) était de 76 à 78 litres par minute ; l'établissement de la fontaine, ayant relevé l'émergence jusqu'en S, a fait tomber ce débit à 60. Ultérieurement, on a constaté que le pompage des anciens puits diminuait le débit de la source nouvelle, accusant ainsi une communication profonde, qui n'était pas douteuse, quoiqu'elle puisse se faire plus ou moins lentement. La création d'une nouvelle source que je désignerai bientôt sous le nom de San Ignacio, à la place des deux anciens puits, a donné le même résultat, et cette chute est devenue permanente à la suite d'une saison thermale, où il avait été fait une continuelle consommation d'eau. On est tombé alors, en septembre 1902, à 30 ou 32 litres par minute. Ultérieure-

(*) La température est descendue à 27°, par suite des travaux postérieurs de la source San Ignacio que nous étudierons plus loin : les deux sources ayant l'une sur l'autre une influence réciproque intime, bien que très indirecte.

ment, pendant la période d'hiver où l'on a cessé de puiser l'eau thermale, le débit est remonté progressivement et même assez vite; il était de 44 à 46 litres en novembre; en décembre, il a oscillé entre 61 et 88 litres suivant le niveau de la rivière voisine, c'est-à-dire suivant la charge plus ou moins forte exercée par celle-ci sur les fissures thermales. L'influence de cette charge a pu être constatée à diverses reprises d'une manière extrêmement nette, notamment le 22 décembre 1902 où, comme le montre le tableau ci-joint, le débit a passé ainsi de 61 à 88 litres à la suite d'une crue de 0m,30, sans qu'il y ait eu aucune diminution de température et, par conséquent, aucun mélange d'eau froide du torrent à l'eau de la source, par un simple phénomène de pression hydrostatique, analogue à celui que nous étudierons plus loin. La source nouvelle reste, d'ailleurs, parfaitement limpide après les plus fortes pluies : ce qui indique qu'elle n'est pas mélangée avec des eaux de la montagne.

SOURCE NATIVIDAD DE NUESTRA SEÑORA. — VARIATION DES DÉBITS EN DÉCEMBRE 1902.

DATES décembre 1902	LITRES par minute	NIVEAU DE L'EAU DE LA RIVIÈRE comparé à l'émergence de la source
1	78	
2	74	
3	64	
5	86	
6	76	
9	68	
10	66	
11	72	
12	72	1m,52 plus bas que la source
13	70	1m,64 » »
15	69	1m,65 » »
16	66	1m,65 » »
17	63	
18	62	
19	61	
20	69	
22	88	1m,35 » » crue
23	76	1m,58 » »
24	72	1m,65 » »

On a, dans ces diverses observations, la preuve bien incontestable que les sources thermales en question sont l'évacuation de réservoirs souterrains emmagasinés sous pression par l'ensemble des fissures du terrain calcaire, très probablement dans les conditions indiquées plus haut en établissant la géologie de cette source. En pompant, on force le débit ; mais on ne peut naturellement le faire sans épuiser plus vite les réservoirs souterrains, dont la capacité est loin d'être illimitée ; le pompage, qui est une ressource facile pour augmenter le débit, ne peut donc se faire que dans des limites strictement imposées par la nature : limites qui, lorsqu'on passe d'une source thermale à une autre, apparaissent plus ou moins larges suivant l'étendue du bassin d'alimentation, la dimension des réservoirs profonds, le temps mis à la circulation souterraine, etc. Dans le cas présent, le fait même que, dans les deux mois d'octobre et de novembre, le débit est remonté à ses chiffres primitifs, montre que les infiltrations pluvieuses de ces deux mois ont suffi à remplir les réservoirs profonds, dont il ne serait pas impossible, en conséquence, de calculer la capacité. Ailleurs, le temps de la circulation souterraine est plus prolongé. J'ai montré à Ragaz qu'il pouvait être de deux à six semaines (*); pour certaines nappes artésiennes, on a même pu parler d'années, et la régularité de la source thermale est naturellement fonction de cet élément essentiel (**). Mais, toutes les fois qu'on a des moyens d'observation un peu précis et prolongés, on arrive à une constatation semblable, remplaçant les anciennes théories sur l'immutabilité des débits hydrothermaux, supposés alimentés par des réservoirs illimités

(*) *Annales des Mines*, févr. 1894.

(**) Pour les sources froides très abondantes des terrains calcaires, la circulation peut souvent se faire, d'après des expériences récentes, avec une rapidité insoupçonnée. A Fontaine-l'Evêque (Var), M. Martel vient de trouver une durée de cent-vingt-sept heures pour une distance de 30km,6, soit une vitesse de 4 mètres à la minute.

d'origine interne, et l'on accumule ainsi les preuves de l'origine au contraire superficielle des eaux thermales, toutes les fois du moins qu'elles ne sont pas en relation avec un phénomène volcanique.

D'autre part, l'augmentation de débit thermal, constatée sur la source à la suite d'un relèvement de la rivière, prouve que, en tout état de cause, on ne recueille pas toutes les veines thermales, et que quelques-unes d'entre elles vont se perdre dans le lit du torrent, puisqu'en relevant la charge de ce côté on les refoule vers les griffons : ce que les pompes paraissent avoir été impuissantes à faire.

A la suite des premiers travaux qui ont donné cette source Natividad de Nuestra Señora, d'autres recherches ont amené le captage de la source *San Ignacio*, aujourd'hui la principale de Cestona, la plus abondante, la plus minéralisée et la plus chaude (31°) : source qu'il est intéressant d'étudier, non seulement pour elle-même, mais pour son influence indirecte sur la première.

Cette source est, comme le montrent le plan général de la *fig.* 2, la coupe et le plan de détail (*fig.* 5 et 6), située au fond d'un puits de 8^{m},50, auquel on a pu, jusqu'à ces temps derniers, accéder par la galerie de recherche 5, située à 5 mètres au-dessus de ce fond. L'idée de faire des recherches en ce point a été motivée par la présence de suintements chauds, déjà mentionnés plus haut, au bord de la rivière. Dans le projet primitif, la galerie devait être poussée jusqu'au contact des calcaires et des schistes; mais, quelques mètres auparavant, on a rencontré, dans les fissures du calcaire, d'abondantes veines thermales à 31°, qui ont déterminé à s'arrêter.

Le captage de ces eaux chaudes par les méthodes ordinaires présentait des difficultés insurmontables ; le système des fissures, qui les amènent au jour, est, en effet, en relation directe avec la rivière toute voisine, et

on ne pouvait songer à empêcher l'accès de cette rivière

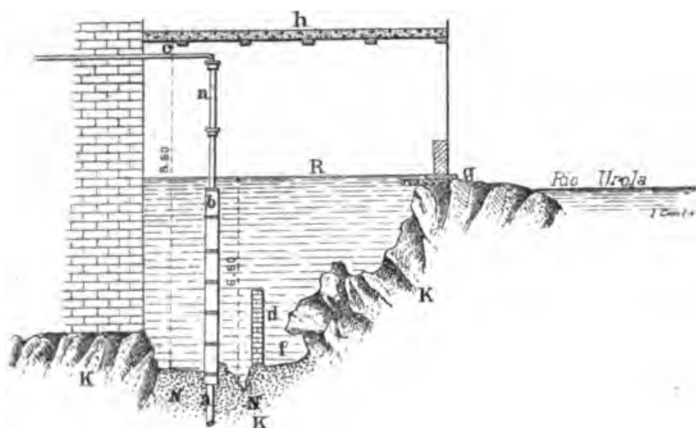


Fig. 5. — Coupe de la source San Ignacio. — Échelle au 1 : 200e.

a, Tube de fer introduit dans la fissure thermale.
b, Enveloppe d'argile pour empêcher la perte de chaleur par conductibilité.
c, Tube d'aspiration de la pompe.
d, Mur de briques entre la source chaude et une source froide *f* particulièrement abondante.
f, Point de jaillissement de l'eau froide.
g, Déversoir du puits R.
h, Couverture du puits en ciment armé.
K, Roche calcaire.
N, Revêtement de béton.

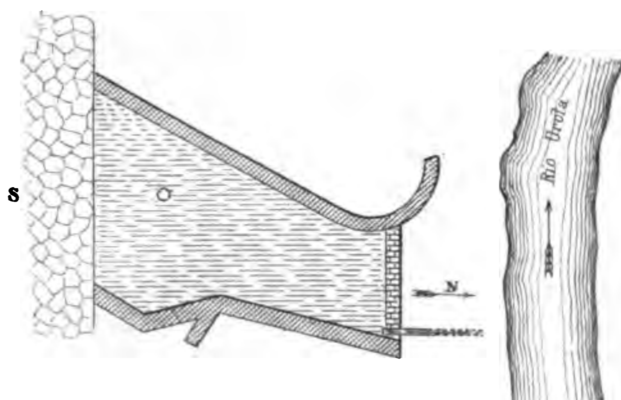


Fig. 6. — Plan de la source San Ignacio.

torrentueuse dans ces fissures formant un réseau com-

plexe, largement ouvert et dispersé en tous sens. C'est pourquoi l'on a employé la méthode des pressions hydrostatiques réciproques(*), dont François a donné autrefois la première idée et qu'il a appliquée à Ussat, Bagnères-de-Luchon, etc. : méthode consistant à refouler l'eau thermale dans son griffon par la pression opposée d'une nappe d'eau froide, en réglant la hauteur de celle-ci et, par suite, sa pression, de manière à obtenir le maximum de débit hydrothermal sans courir le risque d'introduire aucun filet froid dans la source. Les résultats en ont été excellents et des expériences, dont je parlerai plus loin, fournissent la preuve indéniable que la source est bien captée sans aucun mélange superficiel. La démonstration est d'autant plus frappante qu'au premier aspect de ce captage on pourrait éprouver quelque surprise. On se trouve, en effet, en présence d'un puits (*fig.* 5 et 6) rempli, sur 5 mètres de hauteur, par de l'eau froide, en rapport tout à fait direct avec la rivière voisine, en rapport si direct que, lorsqu'on épuise l'eau froide du puits par les pompes, quelques heures suffisent à le remplir de nouveau malgré les bétons qui ont été appliqués sur le fond du puits ou sur les principales crevasses, simplement pour éviter les accumulations trop rapides de détritus organiques apportés par le torrent. Au milieu de cette nappe d'eau froide sort le tuyau de captage *a* qui a été enfoncé de 2 mètres dans une fissure du calcaire, et c'est dans ce tuyau que se trouve le tube d'aspiration *c*, sur lequel agit la pompe pour renvoyer l'eau au réservoir de l'établissement. La communication par contact entre l'eau thermale et l'eau froide est immédiate et directe ; car, lorsqu'on épuise l'eau froide ou qu'on la laisse remonter en supprimant l'aspiration de l'eau thermale par la pompe et conservant simplement le tuyau de captage

(*) Voir, à ce sujet, une note aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 13 novembre 1905.

comme un tube piézométrique, le niveau de l'eau thermale, déterminé par la charge de l'eau froide voisine, suit immédiatement les mouvements d'abaissement ou d'élévation de celle-ci, en restant toujours à $0^m,15$ au-dessus. Néanmoins, quoiqu'il y ait contact, il n'y a aucune espèce de mélange, ainsi que François l'avait déjà montré, mais comme j'ai pu le vérifier par des expériences bien nettes, au moyen du thermomètre et de la fluorescéine, méthode d'une sensibilité très grande.

Par le thermomètre on s'assure qu'il n'y a pas mélange en constatant que la température de l'eau thermale reste la même depuis le niveau le plus bas jusqu'au plus élevé; la rivière étant à 10° et la source à 31°, un mélange produirait vite un abaissement de température. On constate même, au contraire, que dans l'état actuel, avec le déversoir en *g*, la charge froide est insuffisante pour refouler vers le griffon thermal *a* certaines venues thermales latérales, qu'il a paru préférable de ne pas capter en raison de leur thermalité inférieure, et qui vont se perdre dans le puits d'eau froide R en le réchauffant; car, lorsqu'on laisse, pendant quelques jours, ce puits R rempli d'eau froide sans la renouveler, on voit la température de cette eau s'élever progressivement depuis 10° jusqu'à 23°, conformément à un tableau d'expérience ci-joint(*).

(*) Page 24. Quand on fait ces mesures de température, il faut avoir soin qu'il y ait circulation de l'eau thermale dans le tuyau de captage. Si cette eau restait immobile dans un semblable tuyau de fonte entouré par de l'eau froide (malgré son enveloppe d'argile protectrice), il y aurait un refroidissement par les parois, pouvant atteindre 4 ou 5°. De même, si l'on prenait la mesure à l'extrémité d'un tuyau comme celui qui conduit à la buvette. En temps ordinaire, quand on maintient la circulation constante de la source à la buvette, la perte de chaleur, malgré la distance de 50 mètres, est très faible entre ces deux points, au plus 1/2 degré; il n'en est plus de même si on fait circuler l'eau chaude après une interruption, pendant laquelle les tuyaux ont eu le temps de se refroidir. La difficulté pratique d'éliminer complètement ces causes d'erreur dans les conditions d'expérimentation où l'on se trouve avec une installation de captage est la cause des petites anomalies que l'on pourra remarquer dans le tableau ci-joint, page 24.

L'expérience à la fluorescéine a été encore plus concluante. J'ai, en effet, mis dans ce puits rempli d'eau froide une quantité très forte de fluorescéine, une quantité 50 à 100 fois plus forte que celle employée ordinairement; malgré cela, on n'a observé aucune espèce de coloration dans cette source thermale, située au milieu de cette eau si fortement teintée et séparée d'elle seulement par 2 mètres de calcaire fissuré. L'expérience a pu être prolongée plusieurs jours sans amener aucune altération dans la limpidité de l'eau thermale.

Une autre expérience, également intéressante, m'a permis de constater l'allure des veines thermales secondaires qui viennent d'être mentionnées. La première opération à la fluorescéine une fois terminée, j'ai fait élever la charge froide de $0^m,80$ au-dessus du déversoir *g*. Dans ces conditions, les venues thermales secondaires ont été entièrement refoulées vers le griffon thermal *a*, dont la température est tombée à 27° (au lieu de 31°) et dont le débit s'est accru d'un tiers, tandis que le puits R, se refroidissant, prenait la température de la rivière (11°): ce qui montre la nécessité, quand on emploie cette méthode, de déterminer avec soin le niveau de captage et de ne plus le laisser se modifier. Néanmoins, même dans ces conditions, s'il y a eu refoulement des venues thermales secondaires, il n'y a pas eu encore une pression assez forte pour amener l'introduction de l'eau froide du puits R dans la source thermale; car celle-ci est restée absolument incolore au milieu de cette véritable cuve de teinture, qui formait avec elle un contraste saisissant. On peut donc se considérer comme à l'abri du danger d'un tel mélange.

C'est d'ailleurs ce que met en évidence le tableau suivant.

DATES	HEURES	TEMPÉRATURE de l'air	TEMPÉRATURE du torrent	TEMPÉRATURE de la source thermale dans le tube *a*	TEMPÉRATURE de l'eau du puits R	OBSERVATIONS
25 oct. 1905	8 h. du matin	12°	10°	30°,5	14°	Le 24 octobre au soir, le puits, auparavant vidé, a été rempli d'eau froide à 10°, qui a refroidi extérieurement le tube du captage. Niveau maintenu au déversoir *g* pendant quatre jours. Pendant toute l'expérience, la pompe d'aspiration a fonctionné.
26 —	Id.	12°,0	8°	30°,5	21°	
27 —	Id.	0°,0	8°	30°,5	23°	
28 —	Id.	0°,0	7°	31°	23°	
29 —	Id.	8°	7°	30°,5	23°	
30 —	Id.	14°	8°	31°	23°	
31 —	Id.	14°	11°	27°	11°,5	Le 30 octobre au soir, le niveau de l'eau dans le puits a été relevé de 0,80 et maintenu ainsi pendant 2 jours. Le débit s'est alors accru dans la proportion de 0,82 à 0,62.
1 nov.	Id.	15°	11°	27°	11°	
2 —	Id.	14°	10°	30°,5	17°	Le 1er novembre au soir, le niveau a de nouveau été abaissé en *g* dans les premières conditions.
3 —	Id.	11°	10°	31°	17°	

Incidemment, ce même captage San Ignacio a donné lieu à quelques autres observations. La première, que je me suis trouvé déjà mentionner, est la corrélation qui existe entre le niveau de l'eau thermale et celui de l'eau froide et qui se maintient quand on fait varier artificiellement ce dernier.

On constate alors qu'à tous les niveaux de l'eau froide correspond un niveau de l'eau thermale supérieur de 12 à 15 centimètres, sans que les conditions d'installation dans lesquelles j'ai dû procéder me permettent d'être plus précis.

Cela s'entend, bien entendu, en laissant l'eau thermale à son niveau naturel sans la pomper. L'eau n'ayant pas d'issue par ce tube, il faut alors concevoir que le débit de l'eau thermale doit se faire dans un autre sens vers un autre griffon adventif, et ce départ doit s'effectuer à travers la nappe d'eau froide, au-dessous de celle-ci, puisque c'est la hauteur de cette eau froide qui règle celle

de l'eau thermale. La différence de niveau entre l'eau thermale et l'eau froide équivaut donc à la résistance plus grande que l'eau éprouve par suite des frottements pour atteindre le second griffon; car, si l'on imagine que cette résistance devenait plus forte, il en résulterait évidemment un relèvement de l'eau dans le tube.

L'autre observation est relative aux communications des deux sources nouvelles. Quand on a fait le captage de la source San Ignacio, la température de la source Natividad a brusquement baissé de 3°, de 29° à 26°; on avait donc rompu l'équilibre en attirant ailleurs une partie des eaux chaudes et permettant aux eaux plus faiblement thermalisées de se mélanger avec l'eau thermale, dont la pression se trouvait diminuée. Puis, lorsque le captage San Ignacio a été fini et son puits rempli d'eau froide, des eaux thermales se sont trouvées refoulées vers la source Natividad, dont la température est remontée à 27°. Cet effet se fait sentir chaque fois que l'on épuise la source San Ignacio; à Natividad, la température descend à 26°. Mais il s'agit là d'une différence de niveau de 8 mètres pour l'eau froide; les différences de charge beaucoup plus faibles qu'amènent les crues du torrent ne provoquent aucune différence de température sensible dans la source Natividad, quoiqu'elles aient une action déjà signalée et très forte sur le débit, et le fassent remonter aussitôt, en refoulant vers le griffon des eaux chaudes qui se perdaient.

Enfin on peut noter que les travaux de la source San Ignacio n'ont jamais amené aucun trouble dans l'autre, sauf un jour seulement où cette dernière a été chargée de limon pendant quelques heures, sans doute par la désobstruction d'une fissure souterraine. L'épuisement de la source Ignacio a, au contraire, pour résultat de troubler cette source elle-même.

De même, quand on épuise jusqu'à 3^{m},80 de profondeur

cette source San Ignacio, on détermine l'épuisement des deux anciens puits, qui sont d'ailleurs aujourd'hui inutilisés.

Ces faits montrent bien, comme je l'ai annoncé précédemment, l'irrégularité de ces communications hydrologiques souterraines en calcaires fissurés : complication tenant à la notion des fissures multiples, qu'il faut substituer à celle, beaucoup trop théorique et anciennement admise, de nappes horizontales, et, par conséquent, la nécessité de procéder, dans chaque cas, expérimentalement sans idée préconçue, en se servant des instruments divers que nous avons maintenant à notre disposition.

J'ai déjà dit avec quelles autres sources le captage de Cestona établit sa parenté. En ce qui concerne le mode d'émergence des eaux, on peut comparer Cestona à divers autres cas, où des sources thermales, sortant d'un calcaire très fissuré, ont de même des griffons dispersés dans ces diaclases et sont exposées à un mélange avec des eaux froides superficielles. Je me contenterai de citer Lavey, en Suisse, au bord du Rhône, dans le calcaire carbonifère, où, en présence de difficultés semblables, on est arrivé, par un puits de 15 mètres, à recouper séparément les venues froides et les venues chaudes, et Pougues (Nièvre), où deux sociétés concurrentes se sont disputé à coups de sondages des venues thermales (*) éparpillées dans des fissures du calcaire bajocien, au voisinage d'une faille par laquelle elles remontent de la profondeur.

(*) Voir L. De Launay, *Sources thermominérales :* Lavey, p. 568 ; Pougues, p. 184.

CHAPITRE II.

SOURCE THERMALE DE BAGNOLES (ORNE).

Le cas de Bagnoles n'est pas, quant à la position du griffon, sans quelque analogie avec celui de Cestona. Il s'agit ici aussi, en effet, d'une source au fond d'une vallée très encaissée, en rapport d'origine avec un accident tectonique profond, mais éparpillée à la surface dans les cassures d'un terrain dur et fissuré (qui est ici un quartzite à bilobites), et, par suite, exposée, avant le captage, à s'y mélanger avec des eaux froides superficielles. En dehors de cette ressemblance générale, les deux sources présentent des différences notables quant à la disposition de leur bassin d'alimentation, à leur minéralisation et à leur régime.

Sur une carte de France, les sources thermales de Bagnoles apparaissent comme un accident imprévu dans une région où il n'y a pas d'autre manifestation hydrothermale, et comme une exception apparente à la loi, sur laquelle j'ai insisté ailleurs, d'après laquelle les sources thermales sont uniquement en relation avec les régions de dislocation récente. Bagnoles se trouve, en effet, dans la partie accidentée de l'Orne, presque à la limite du bassin de Paris et du massif ancien de la Bretagne, de la Vendée, de l'Anjou et du Maine, qui ne présente aucune source thermale. Mais cette anomalie s'atténue devant un examen plus complet.

La source de Bagnoles aide, en effet, à jalonner un accident tectonique peu visible dans un pays couvert de forêts, où les observations géologiques sont difficiles ; elle peut, en outre, porter à rajeunir l'âge des mouvements auxquels appartient cette dislocation : mouvements que

l'on constate seulement dans les terrains siluriens et, un peu plus loin, dans le jurassique, faute d'autres termes de comparaison plus récents, mais qui se sont peut-être poursuivis jusqu'à l'époque tertiaire comme un lointain contre-coup des phénomènes alpins (*).

Bagnoles est situé à peu près au centre d'un long synclinal de terrains précambriens et siluriens, encaissé dans le granite (Pl. I, *fig*. 3). Ce synclinal se prolonge, avec une direction N.W.-S.E., sur environ 40 kilomètres de long, depuis Domfront à l'Ouest jusqu'à la forêt de Monaye à l'Est (**); vers l'Ouest, il se bifurque à la hauteur de la forêt d'Andaine.

Normalement incliné du côté Sud, il est, au Nord, coupé par une longue ligne de faille, qui fait buter les grès de May, tantôt contre le granite, tantôt contre les phyllades de Saint-Lô. En outre, toute la région a été affectée par un système d'accidents à peu près Nord-Sud, c'est-à-dire faisant un angle de 60 à 70° avec la direction des couches. Ces accidents remontent certainement, en partie, à une période ancienne, car un certain nombre d'entre eux sont suivis par des diabases, considérées (par analogie avec le massif Breton) comme de la fin du dinantien ; mais quelques-uns ont dû rejouer à des époques plus récentes, peut-être au moment du ridement du Merlerault (bathonien), peut-être même beaucoup plus tard, bien qu'à l'Ouest d'Alençon le cénomanien, transgressif sur tous les terrains anciens, n'en paraisse pas influencé.

Il semble, en résumé, que les sources de Bagnoles soient la réapparition des eaux infiltrées à l'Ouest, sur toute une longue crête de grès à bilobites (S¹), emmagasinées en profondeur dans les fissures de ces grès sous les

(*) Près de Saint-Rémy, il existe un petit dépôt crétacé recouvert de silurien.

(**) Voir la feuille d'Alençon au 1 : 80.000ᵉ, par M. Bigot, et la figure ci-jointe (Pl. I, *fig*. 3), qui en est la reproduction partielle.

schistes d'Angers superposés (S^2), et remontées dans la vallée très encaissée de la Vée, affluent de la Mayenne, sur un accident transversal Nord-Sud, qui paraît avoir contribué à produire cette vallée. C'est ce qui va ressortir de la description de la région.

Commençons par la source elle-même (*fig.* 7).

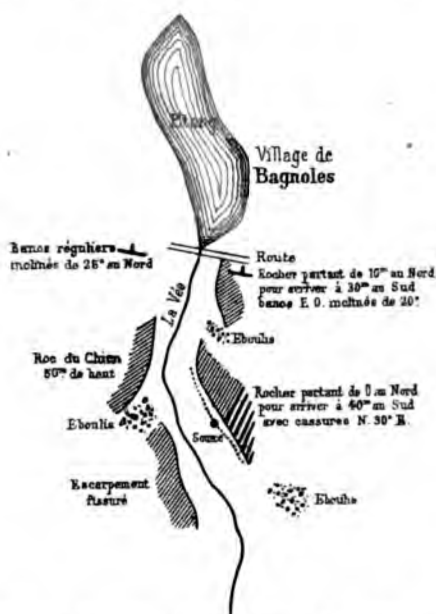


FIG. 7. — Croquis de la vallée de la Vée, à Bagnoles, au 1 : 20.000e.

A Bagnoles, la vallée de la Vée, très resserrée, s'encaisse entre des escarpements de grès à bilobites ayant environ 50 mètres de hauteur, qui sont un des éléments pittoresques du pays (Roc du Chien, Rochers du Parc, etc.). Ces grès à bilobites présentent une direction générale Est-Ouest, avec un pendage Nord d'environ 20 à 25°, qui apparaît très nettement dans un certain nombre de carrières où on les exploite, soit au Nord près de l'étang, soit

à l'Est près de la voie du chemin de fer ; mais, à la source même, ces plans de stratification frappent bien moins l'attention que les grands plans de cassure par lesquels la roche est sillonnée. Ces cassures ont là une direction générale N. 20° E. à N. 30° E. : elles sont recoupées, à environ N. 160° E., par des dislocations plus importantes, passage possible d'une faille, qui jalonnent et déterminent la vallée de la Vée. Cet aspect très spécial des terrains de Bagnoles est un aspect local, comme on s'en assure aisément en parcourant, à l'Est et à l'Ouest, les mêmes grès à bilobites, qui, partout, sont régulièrement stratifiés et inclinés vers le Nord. C'est un cas particulier, correspondant à un accident tectonique, que la carte géologique met, en effet, très nettement en évidence plus au Nord, de Saint-Michel-des-Andaines vers Mauny et la Coulonche. Dans cette vallée de la Vée, sur la rive Est (rive gauche), la source thermale de Bagnoles est située au pied des escarpements de grès, dans une fissure de ces grès, à quelques mètres de la rivière, où, avant le captage, une grande partie de ses eaux allaient se perdre et où, aujourd'hui encore, il s'en égare une quantité notable, ainsi qu'on s'en assure aisément par un léger relèvement de la charge hydrostatique dans cette rivière, qui refoule aussitôt les eaux thermales vers le griffon.

Ce griffon est bien délimité, quoiqu'on signale, en divers autres points, sur la vallée de la Vée, en aval, ou, un peu à l'Est, le long de la voie du chemin de fer, des sources pérennes ne gelant pas en hiver, c'est-à-dire à alimentation profonde, mais non réellement thermalisées. Le captage ancien a consisté à creuser une fosse de 2 mètres de profondeur entourée d'une enceinte en glaise et d'un mur de béton, et à retenir les fuites vers l'aval par un second mur d'enceinte, à une quinzaine de mètres de distance. Un travail de captage commencé en 1902 a eu pour but d'aller rechercher la source plus profon-

dément, par une galerie transversale aux fissures thermales et partant du fond d'un puits de 9 mètres.

La rivière, qui passe devant la source, est canalisée sur un radier de béton ; une expérience très simple montre qu'en relevant son niveau de 30 centimètres au moyen d'une petite vanne de barrage, le débit augmente de moitié sans aucune diminution de la température ni de la minéralisation, par le fait seul que cet excès de charge empêche les pertes dans ce sens. Un bassin de 117 mètres cubes a été rempli, dans le premier cas, en neuf heures, dans le second en six heures. Le captage complet et rationnel de la source pourrait donc se faire aisément par ce procédé, dont nous venons de voir une application à Cestona ; les idées erronées, qui existent généralement dans le public et spécialement dans la clientèle des eaux thermales, n'ont pas permis ici d'employer ce système, ainsi que je l'expliquerai bientôt.

La source de Bagnoles, connue depuis le moyen âge, très réputée sous François I[er], puis sous Louis XIV, et aujourd'hui très en faveur pour le traitement des maladies veineuses (varices, phlébites, etc.), a une température de 26° et un débit considérable de 15 à 18.000 litres à l'heure. Sa minéralisation la rapproche des sources alpestres, ou Wildbäder ; ayant circulé uniquement au contact des grès siliceux à bilobites à peu près insolubles (comme le montre la théorie déjà indiquée), l'eau souterraine n'a pu dissoudre qu'une très faible proportion de substance. Une analyse de J.-B. Dumas, en 1878, a donné :

Silice	0,1820
Alumine et oxyde de fer	0,017
Phosphate de chuax	0,0028
Sulfate de chaux	0,035
Sulfate de potasse	0,04
Sulfate de soude	0,15
Chlorure de sodium	0,127
Lithine	traces
TOTAL	0,5538

J.-B. Dumas avait, en outre, signalé des traces d'oxyde de zinc.

Cette température et cette minéralisation s'expliquent aisément par une descente à 1.000 mètres de profondeur dans les grès à bilobites. Un point seul est intéressant à noter pour notre théorie, c'est l'absence presque complète de fer dans l'analyse. Il existe, en effet, dans toute la région et à Bagnoles même, une couche de carbonate de fer d'environ 2 mètres d'épaisseur, transformée en hématite à la superficie et formant un niveau continu, sur lequel la société de Denain et Anzin vient de reprendre d'anciens travaux d'exploitation (*), à la base des schistes d'Angers, au-dessus des grès à bilobites, qui encaissent la source thermale. L'absence de fer dans l'eau thermale prouve que celle-ci n'a pas, comme on aurait pu le supposer d'abord, touché à ce contact, mais est restée localisée dans les larges fissures du grès à bilobites. Le fait est d'autant plus démonstratif qu'à environ 50 mètres au Nord de la source thermale, en se rapprochant du contact des schistes, une venue d'eau froide superficielle à 13° est très ferrugineuse (source des Fées), et que tous les puits du village de Bagnoles sur ce contact donnent de mauvaise eau ferrugineuse.

Si nous examinons maintenant la topographie de la région avoisinante, nous voyons que la source est à la cote 172, sur le point le plus bas d'une longue crête rectiligne formée par les grès à bilobites, qui, vers l'Ouest, s'élèvent progressivement à 281 (la Roche Cropet) et, vers l'est, arrivent même à 324 dans la forêt de Monaye. Sur toute cette zone d'un terrain très fissuré et présentant même à sa base une couche d'arkose sableuse, il se fait évidemment une infiltration d'eau superficielle très notable. Les ruisseaux, qui

(*) Voir Pralon, *les Minerais de fer carbonaté de Normandie* (*Ann. d. Mines*, février 1901).

forment une série de vallées parallèles à la crête sur les schistes d'Angers ou les grès de May (ruisseau du Fief-aux-Bœufs, ruisseau de la Prise Pontin, ruisseau de la lande de Luce, etc...), ne représentent qu'une faible fraction des précipitations pluviales. Une autre partie de ces eaux s'infiltre et ressort assez vite sous forme de sources froides abondantes autour de Bagnoles. Le reste doit descendre à 1.000 mètres de profondeur et remonter par la fracture N. S. de Bagnoles en se dispersant dans la série des cassures voisines. L'existence de failles parallèles à l'Est, l'altitude immédiatement plus élevée des coteaux de l'Ouest laissent supposer que c'est cette région Ouest qui concourt surtout et peut-être uniquement à cette alimentation thermale.

Pour de semblables sources en terrains fissurés au voisinage d'une rivière dans une vallée encaissée, la méthode de captage par pressions hydrostatiques se présente naturellement à l'esprit. Autant il est impossible d'aller chercher directement des sources fuyantes au milieu d'un terrain disloqué et crevassé en tous sens, qui constitue un véritable crible des Danaïdes, autant il serait logique, dans ce cas, de surcharger toutes les zones où l'eau thermale parait se perdre, au moyen d'une pression hydrostatique facile à établir par un barrage, de manière à la refouler vers des points d'élection utiles. En fait, le simple établissement d'une vanne en planches suffit, comme l'ont montré avec une netteté admirable les deux exemples de Cestona et de Bagnoles, à obtenir ainsi une amélioration notable du débit, sans qu'il y ait, pour cela, le moindre mélange d'eau superficielle, qui se trahirait aussitôt par un abaissement de la température et de la composition chimique. J'ai déjà traité cette question à propos de Cestona; mais il peut y avoir à insister un intérêt que je qualifierai de psychologique. Cette méthode si simple et si rationnelle est, en effet, parfois impossible

à appliquer pour des raisons tout à fait étrangères à la technique, mais qui n'en ont pas moins leur valeur; l'éducation du public, qui se porte vers les stations thermales par un acte de foi facilement inquiet, et celle des médecins plus éclairés qui pourraient diriger cette confiance, est trop souvent à faire sur ce point. Or, en voyant relever le niveau d'une rivière près de la source thermale et le débit augmenter à la suite de cette opération, la concurrence que suscite toute opération commerciale ne manque pas de répandre le bruit que l'on pompe et vend à la clientèle l'eau du torrent. Afin de se garantir contre de semblables accusations, on est amené à préférer des travaux moins sûrs, plus coûteux et donnant parfois même un captage moins parfait.

CHAPITRE III.

SOURCE DE CHAUDES-AIGUES (CANTAL).

La source de Chaudes-Aigues présente un exemple intéressant de griffon thermal situé en plein massif de gneiss, sans dislocation immédiatement visible, en relation avec un système de filons éruptifs. D'autres cas du même genre se rencontrent ailleurs : notamment pour les eaux de Bagnères-de-Luchon ou Cauterets, qui suivent, au milieu des schistes métamorphiques, des filons de granulites, pour celles de Teplitz en Bohême, émergeant dans des conditions semblables sur les cassures d'un porphyre, etc., et nous verrons tout à l'heure un cas analogue au Mont-Dore, le long d'un dyke phonolithique ; mais, dans la plupart de ces sources, le filon rocheux joue simplement le rôle d'un plan directeur pour les eaux profondes, qui viennent sourdre à son intersection avec une dépression topographique. A Chaudes-Aigues, il y a quelque

chose de plus particulier, c'est l'existence d'une sorte de colonne de captage presque continue, formée par un système de filons microgranulitiques, qui dessinent une ellipse d'environ 2 kilomètres de long sur 600 à 800 mètres de large. On s'explique, en faisant le relevé détaillé

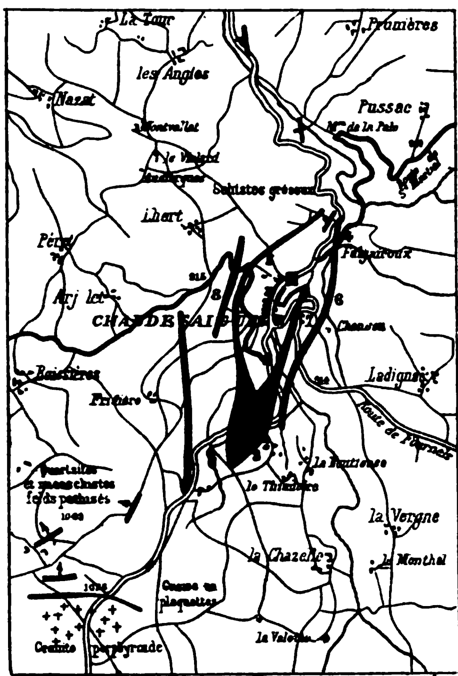


Fig. 8. — Croquis géologique de la région de Chaudes-Aigues, au 1 : 80.000°.

, direction et plongement des terrains ; — , dyke de microgranulite.

de ces filons tel qu'il apparaît sur la *fig.* 8 ci-jointe (*), comment peut exister, à environ 770 mètres d'altitude, en plein gneiss, cette source, dont la haute température accuse une pénétration très profonde. Les eaux, intro-

(*) Ce tracé rectifie le figuré plus conventionnel des filons porté par M. Fouqué sur une feuille de Saint-Flour.

duites dans les fissures du plateau gneissique, qui, vers le Sud, domine bientôt la source de près de 300 mètres, ont pu suivre les plans de joint de ce gneiss dirigés en moyenne N.-S., suivre aussi peut-être les filons directeurs de porphyre, et finalement, par quelque cheminement souterrain, venir s'emprisonner entre ces derniers. Concentrées en profondeur sur un axe N.-S. passant par Chaudes-Aigues, elles auront été arrêtées vers l'aval par les murs de porphyre qui, même à la superficie, barrent à peu près complètement l'issue. Les griffons se sont trouvés ainsi d'autant mieux localisés à l'intérieur de cette sorte d'anneau que sa continuité doit être plus grande encore en profondeur qu'à la surface, le filon de l'Est (6, 4) ayant, dans sa partie nord, un pendage très accentué vers l'Ouest, qui, à une certaine profondeur, l'amène peut-être jusqu'au filon de l'Ouest (5), en fermant complètement la ceinture étanche. Le caractère de la minéralisation s'explique très bien dans cette hypothèse; la présence de l'acide carbonique est toute naturelle dans une région aussi riche en basaltes.

Les roches gneissiques de la région de Chaudes-Aigues ont, en général, un faciès très schisteux, très micacé, avec une direction N.-S. à faible prolongement Ouest, qui se poursuit sur une dizaine de kilomètres de long de Chaudes-Aigues vers Cordesse, et qui constitue à elle seule un accident remarquable dans un massif dont les plissements moyens sont N.E.-S.W. Cette direction N.-S. anormale, et les filons qui, eux aussi, sont N.-S., accusent une dislocation probable, dont l'âge primitif a pu être carbonifère comme les microgranulites elles-mêmes, mais qui aura certainement rejoué pendant le tertiaire au moment des grandes manifestations éruptives, si fréquentes au voisinage.

A Chaudes-Aigues même, et jusqu'à la Truyère, au Nord, dans laquelle se jette le ruisseau de Chaudes-Aigues, le

pendage des couches est peu accentué ; parfois elles sont presque horizontales ; les directions y sont difficiles à prendre ; les plis, les froissements, les dislocations abondent. Plus au Sud, on retrouve des directions E.-W. en approchant d'un massif de beau granite porphyroïde (à feldspaths atteignant jusqu'à 10 centimètres de long et à enclaves schisteuses).

Aussitôt à l'Ouest de Chaudes-Aigues et au Sud-Ouest vers Fridière, ces couches forment des plaquettes blanchies, sériciteuses, ressemblant tantôt à des grès quartzites micacés ou tantôt à des micaschistes feldspathisés, qui paraissent accuser une altération notable.

L'étude détaillée des filons, que j'ai appelés du nom général de microgranulites, va nous fournir un exemple à rapprocher des études semblables que j'ai faites ailleurs pour certains réseaux porphyriques de la Creuse. Ainsi que j'ai eu l'occasion de le signaler accidentellement pour ceux-ci (*), ces filons de Chaudes-Aigues présentent, en général, une particularité assez typique ; la plupart d'entre eux s'accompagnent de veines de quartz latérales ou de lentilles quartzeuses. Voici quelques détails sur leur composition pétrographique :

Au point 4, vers le coude de la route nationale, un filon de 7 mètres de large a une direction N.-S. avec un plongement très net à 45° vers l'Ouest.

Un peu plus au Sud et plus bas, en 4', sur la route de Saint-Martial, le même filon est bordé, vers l'Ouest, d'une veine de quartz latérale large de 0m,50. Il traverse ensuite le ruisseau, apparaît sur toute la rive droite du vallon, depuis le moulin jusqu'en face de la Chapelle, enfile un vallon latéral, se poursuit vers Chanson (6) avec une direction N.-S., en passant à une granulite rose à grain fin au lieu d'une microgranulite proprement dite, et se continue au N.-E.

Un autre filon 7 paraît commencer par une veine de quartz

(*) *Bull. Serv. Carte géol.*, n° 83, 1902, p. 97 et 119.

visible au coude de la route en face l'église. Lui-même apparaît parallèlement au coteau en 7, accompagné vers l'Ouest par une petite veine latérale, qui est presque exactement au contact de la source la plus méridionale. Cette roche 7 est une microgranulite gris violacé bien franche, du type le plus ordinaire, à grands cristaux de quartz, orthose, oligoclase, biotite poudrée de mica blanc.

En 1, la microgranulite franche forme un filon N.-E. Elle est du type le plus ordinaire à mosaïque microgranulitique enveloppant de grands cristaux d'orthose, plagioclase, quartz, avec beaucoup de muscovite secondaire (*).

Plus au Sud, en 2 et 3, elle forme presque sans interruption une grande masse d'environ 500 mètres de large, dans laquelle on peut cependant apercevoir certaines variétés.

Tout d'abord, à l'Est, c'est la roche 2, qui, à l'œil nu, ressemble à certains porphyres granitoïdes de Grüner ou aux micropegmatites de la feuille d'Aubusson. Au microscope, c'est un type très feldspathique de micropegmatite globulaire comprenant de grands cristaux d'orthose, quartz, muscovite et biotite; les quartz englobent des paillettes de biotite et sont souvent enveloppés d'une auréole de micropegmatite éteinte avec eux comme dans les porphyres à quartz globulaire. Plus loin, on retrouve en 3 la microgranulite gris violacé franche à mosaïque, tout à fait semblable au n° 1, c'est-à-dire comprenant : orthose, oligoclase, quartz, dans une pâte de microgranulite poudrée de muscovite très abondant.

En 8, on a une microgranulite elvanique à grain très fin et sans grands cristaux passant au porphyre pétrosiliceux, dont elle présente, en effet, l'aspect extérieur. La roche est malheureusement trop altérée pour pouvoir être étudiée fructueusement.

Enfin, en 5, un filon, large de 6 ou 7 mètres, apparaît en travers d'un ravin avec la netteté d'un mur artificiel et un aspect extérieur porphyrique rappelant celui de la roche précédente. C'est encore un cas intermédiaire entre 8 et 2 de micropegmatite elvanique à tendance globulaire. Les grands cristaux font totalement défaut. L'altération séariciteuse des feldspaths, qui dominent de beaucoup dans la pâte, rend également la roche assez difficile à étudier : cependant on peut remarquer, dans cette roche comme dans quelques-unes des précédentes, la grande pauvreté en grains de quartz. Les roches sont, en général, d'un type très

(*) Cf. la *fig.* 6 du mémoire précédemment cité.

feldspathique. Peut-être cela correspond-il à la localisation signalée de la silice en veines particulièrement abondantes.

Il eût été intéressant d'étudier la relation de ces microgranulites avec le grand massif de granite porphyroïde situé plus au Sud, dont elles dérivent peut-être. Le temps m'a manqué pour cette étude. La comparaison avec les roches de la région d'Aubusson à Bourganeuf laisserait supposer que, dans ce granite spécial, le rôle des pénétrations granitiques au milieu de schistes a pu être notable et les microgranulites de Chaudes-Aigues se présenteraient alors dans les mêmes conditions que celles qui, dans cette région, remplissent les fissures de cette granulite.

Si nous revenons maintenant aux sources elles-mêmes, celles-ci forment, dans la ceinture hydrostatique précédemment signalée, le long de la vallée, plusieurs griffons, auxquels on donne des noms distincts (on n'en a pas compté moins de vingt-cinq), mais qui ne constituent qu'une seule venue profonde disséminée dans un réseau de cassures. La particularité la plus remarquable de ces eaux est leur très haute température de 81°,5, qui supposerait une pénétration profonde d'au moins 2.500 mètres, si l'on n'était dans une région éruptive où le degré géothermique est certainement très faible. Le débit est de 260 litres par minute.

La minéralisation est peu notable, comme dans toutes ces eaux des massifs cristallins qui ont trouvé peu d'éléments à dissoudre sur leur trajet souterrain (0^{gr},94 de résidu fixe par litre). Elle comprend :

Acide carbonique libre.....	0,94
Carbonate de soude.........	0,59
Carbonate de potasse.......	traces
Carbonate de chaux........	0,05
Carbonate de magnésie.....	0,008
Sulfate de soude...........	0,03
Chlorure de sodium........	0,13

Le seul élément de quelque importance est l'acide carbonique, très facilement explicable au centre de ces coulées basaltiques, qui, dans toute l'Auvergne, s'accompagnent de dégagement de ce gaz. Il existe, en outre, des traces d'arsenic, comme à la Bourboule, au Mont-Dore et à Saint-Nectaire.

CHAPITRE IV.

SOURCES DE LA RÉGION DU MONT-DORE (PUY-DE-DOME).

Les sources du Mont-Dore sont suffisamment connues pour que je puisse passer brièvement sur leur description

Un plan ci-joint (*fig.* 9) donne, par rapport au plan de l'établissement, la position des principaux griffons thermaux, dont la température va de 35°,3 à 44°,8. Toutes ces sources, réparties dans un espace restreint, proviennent évidemment, comme dans tous les cas semblables, d'une même venue profonde, dispersée dans des fissures superficielles et plus ou moins influencée par des circonstances locales. Cependant cette dispersion doit se faire assez loin de la surface, et les communications souterraines de ces fissures doivent être assez difficiles ; car les trois groupes César, Madeleine et Chazerat, quoique distants à peine de 20 mètres l'un de l'autre, ne s'influencent pas réciproquement quand on y applique des pompes (au moins dans la mesure où l'expérience a été faite jusqu'ici), en sorte qu'on a pu les considérer comme pratiquement et médicalement distincts. Autant qu'on en peut juger, les fissures thermales sont dirigées N. 110° E., à peu près parallèlement à la grande cassure génératrice dont je parlerai plus loin. On peut ajouter que ces eaux remontent de la profondeur avec une abondance extrême (débit de 3.500 hectolitres par jour), par une fracture

évidemment très large et sous une forte pression hydrostatique, car la source César est à près de 8 mètres plus haut que le sol de l'établissement(*): il suffit, en outre, d'examiner le rocher entaillé derrière les galeries

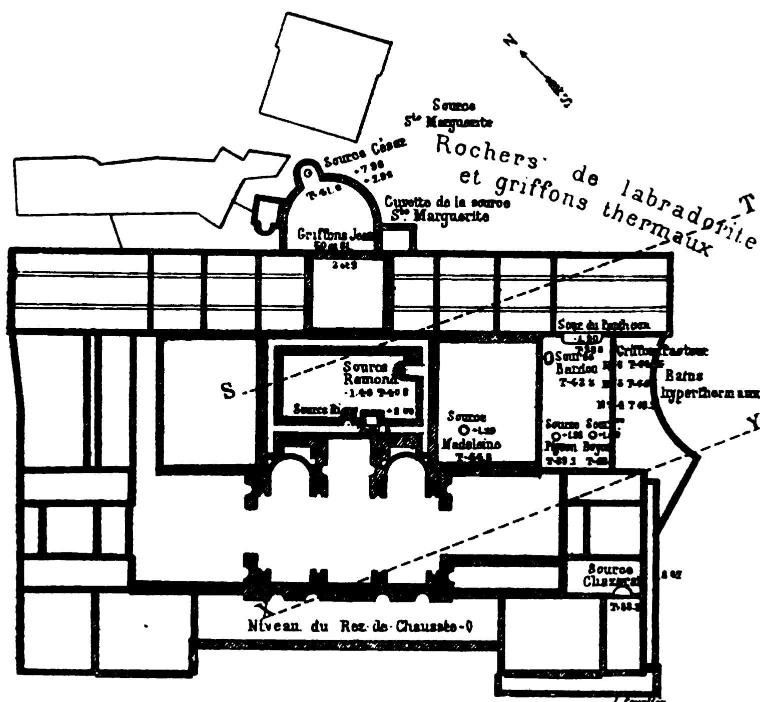


Fig. 9. — Plan d'ensemble des sources du Mont-Dore.
Échelle de 0,001 par mètre.

+ 7,96, cote au-dessus du rez-de-chaussée de l'établissement.
T-44,8, température en degrés centigrades.
— — —, lignes séparant trois groupes de sources indépendants l'un de l'autre quand on pompe, mais dans chacun desquels les sources baissent à la fois.

Sud de l'établissement pour voir que des eaux thermales adventives, chargées d'acide carbonique, suintent par toutes ses fissures. Enfin, l'on peut ajouter que, de tous

(*) La cote du Mont-Dore est de 1.052; celle de la Bourboule, de 940.

côtés, dans le village du Mont-Dore, il existe des suintements thermaux.

La minéralisation des eaux du Mont-Dore est peu élevée ; elle ne comprend guère en quantité sensible qu'un peu de chlorure de sodium (0gr,37), de carbonates alcalins et d'acide carbonique libre (0,70 ou 360cc), facilement explicables par la présence des roches éruptives récentes, qui renferment toujours des traces sensibles de chlorure et s'accompagnent de gaz acide carbonique. L'analyse complète donne en moyenne :

Chlorure de sodium.....	0gr,37
Carbonate de soude.....	0gr,41
Carbonate de potasse...	0gr,08
Carbonate de chaux....	0gr,22
Carbonate de magnésie.	0gr,12
Sulfate de soude.......	0gr,06
Borates, iodures, phosphates, arséniates et sels de lithine........	traces
Résidu fixe par litres...	1gr,47

Quand on cherche à s'expliquer l'origine de ces eaux par la géologie de la région, on voit qu'elles doivent être en rapport avec une cassure N. 110° E. transversale à la vallée et marquée, des deux côtés de cette vallée, par des pointements d'une roche qu'on a appelée d'abord un phonolithe, puis une labradorite. C'est très manifestement des fissures de cette roche que sort l'eau thermale au Mont-Dore. Vers l'Ouest, sur la traversée de la vallée, qui a près de 1 kilomètre de large, les griffons, qui pourraient exister, sont, soit refoulés par l'épais manteau des alluvions, soit perdus dans ces alluvions. Enfin, sur la rive gauche, le dyke phonolithique reparait près de la route qui gravit le plateau, à une cote trop élevée pour pouvoir déterminer une émergence thermale.

On est donc porté à voir dans ces eaux des infiltra-

tions provenant sans doute du massif du Sancy, vers le Sud, et descendues à une profondeur, qui, en raison du caractère éruptif de la contrée et de son degré géothermique réduit, n'a pas eu besoin d'être bien forte. Ces eaux remonteraient le long du dyke éruptif formant coupure dans la vallée.

Ces sources sont, d'ailleurs, très loin d'être les seules du massif. Il en existe un grand nombre d'autres, qui aident à jalonner un certain nombre de cassures, parfois peu visibles au milieu des massifs éruptifs et dont l'âge paraît être très récent (postpliocène à la Bourboule). Les principales d'entre elles sont en relation avec la grande faille de la Bourboule, qui, ainsi que l'a montré M. Michel Lévy, se coude après la Bourboule, suit toute la vallée E.-W. de la Dore à peu près jusqu'à la Scierie de la cascade du Queureuilh et, laissant la vallée du Mont-Dore (qui n'est pas, comme on aurait pu le croire d'abord, une vallée de faille), enfile la petite vallée latérale de la cascade du Saut-du-Loup pour aller rejoindre un dyke phonolithique au Sud du Puy de l'Angle, puis reprend sa direction E.-W. vers Chambon et Murols.

Sur divers points de sa longueur, cette faille paraît jalonnée par des dykes de phonolithe; elle est, dans toute sa partie basse entre la Bourboule et la Scierie du Queureuilh, manifestée par des sources thermales : source de la Bourboule (*), source Clémence, source Félix, source Croizat, source pétrifiante, suintements des environs de la Scierie.

La faille, qui est située sur la rive gauche de la vallée (*fig.* 10), donne naissance à des sources dispersées dans les éboulis qui couvrent le flanc gauche (notamment à la source

(*) Il est inutile de reproduire ici ce que j'ai dit ailleurs sur la Bourboule (*Sources thermominérales*, p. 58, 256 et 537 et *fig.* 6). — Voir Michel Lévy, carte au 1 : 50.000e du Mont-Dore encore inédite, et note sur la chaîne des Puys (*Bull. Soc. Géol.*, 1891).

Félix, découverte en 1896) ; il est probable qu'elle détermine, en outre, une nappe minéralisée au contact du granite et de la cinérite : la cinérite constituant, en somme, une masse imperméable, si ce n'est par ses fissures.

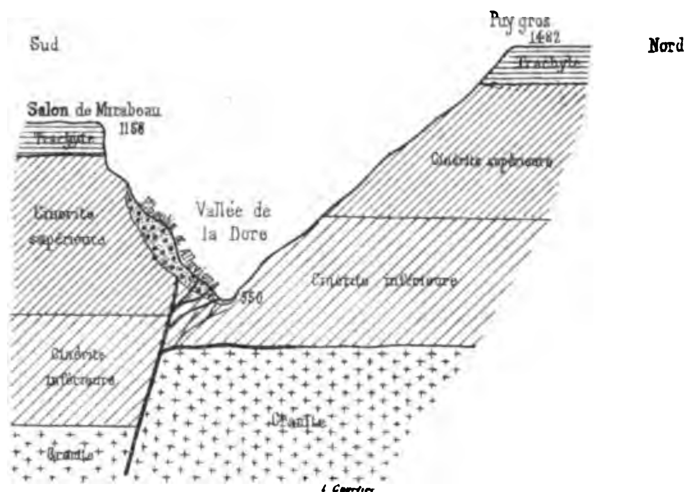


Fig. 10. — Coupe théorique de la vallée de la Dore, près du Mont-Dore.

La source Clémence parait, d'après M. Michel Lévy, en contact avec un dyke de phonolithe.

Puis, à la source Croizat, on a découvert, en construisant la ligne du chemin de fer, une source très chaude et très minérale, voisine d'une fontaine pétrifiante depuis longtemps connue. On a essayé, en 1900, de la capter par une galerie de mine de 130 mètres, dirigée N. 145° E. au milieu des éboulis et des alluvions. Cette eau renferme $2^{gr},60$ de chlorure de sodium et 1 gramme d'acide carbonique libre ; sa teneur en arsenic a particulièrement attiré l'attention sur elle en la rapprochant des eaux de la Bourboule, où, comme on le sait, la proportion de ce corps atteint 0,008 avec 3,15 de chlorure de sodium, et qui constituent, par suite, une spécialité thérapeutique.

Des sondages faits en face de cette source sur la rive droite et plus en aval vers la source Félix ont rencontré de l'eau légèrement thermalisée et minéralisée, mais dont la température s'abaisse très vite en s'éloignant de la faille génératrice. Un sondage de 6m,15 de profondeur sur la rive gauche à la source Félix avait rencontré de l'eau à 31°, tenant 2gr,60 de chlorure de sodium et 1 gramme d'acide carbonique libre ; sur la rive droite, à 9m,44 de profondeur, on n'a plus trouvé que de l'eau à 22°.

La localisation des divers suintements, qu'on rencontre ainsi le long de la grande faille, est partout en rapport avec une série de cassures transversales, marquées par des roches éruptives. La plupart de ces suintements se sont chargés de fer par des actions superficielles. Les eaux de la source Croizat, plus pures en fer et plus chaudes, paraissent venir d'une profondeur plus grande, et leur teneur en arsenic est peut-être attribuable à leur circulation dans les fissures de la cinérite, où l'eau de la Bourboule aurait également puisé sa minéralisation (*).

On peut s'expliquer de la manière suivante pourquoi cette source Croizat est en ce point. Ailleurs, la tranchée de la voie est restée à une certaine distance de la faille dans la cinérite compacte, et aucune fissure ne s'est trouvée y amener les eaux thermales. Là, au contraire, on a recoupé une vaste étendue d'alluvions meubles et perméables, qui doivent aller jusqu'à la faille même et recevoir d'elle leur eau thermale. Les eaux réparties dans les alluvions sont, comme toujours, en raison des pressions hydrostatiques, venues sourdre au point le plus bas qui leur était accessible et la galerie de mine a eu pour effet de leur créer une issue plus rapide.

Enfin, sans vouloir entrer dans des détails qui ne pré-

(*) Cependant des échantillons de cinérite recueillis par moi et analysés à l'Ecole des mines, en 1903, n'ont pas donné trace d'arsenic.

sentent qu'un intérêt local, on peut noter, plus à l'Ouest, une autre ligne de sources légèrement thermales, remarquables par la haute altitude de leur émergence, sources paraissant indiquer une fracture dans le ravin de la grande Scierie, qui descend vers la cascade du Plat à Barbe (à l'Ouest du plateau des Rigolets et du roc de Mercier). Ces suintements, dont le plus chaud est à 22°, sont tous dans la cinérite, sans intervention apparente de roche éruptive, sur la rive gauche du torrent. Elles contiennent parfois des traces d'arsenic, peut-être attribuables ici encore à une minéralisation accidentelle de la cinérite, dont l'origine pourrait être cherchée dans le remaniement de quelques veines de mispickel.

TABLE DES MATIÈRES.

NOTE

SUR

L'INDUSTRIE FRANÇAISE DES SCHISTES BITUMINEUX

Par M. A. ARON, Ingénieur au Corps des Mines.

Dans le courant de l'année 1892, M. l'Ingénieur en Chef des Mines Chesneau était chargé par M. le Ministre du Commerce d'étudier, en France et à l'étranger, les conditions de l'industrie des schistes bitumineux. Les résultats de cette enquête firent l'objet d'un mémoire, très complet et demeuré classique, publié dans les *Annales des Mines* (6e livraison de 1893). M. l'Ingénieur en Chef Chesneau y exposait l'infériorité des méthodes adoptées jusqu'alors dans notre pays et montrait, par l'exemple de l'Écosse, les progrès essentiels à réaliser.

Une circonstance spéciale rendait particulièrement urgente la nécessité de ces transformations. Le Parlement venait de réduire de moitié les droits d'entrée des pétroles étrangers (12 fr. 50 au lieu de 25 francs par 100 kilogrammes d'huile raffinée, 9 francs au lieu de 18 francs par 100 kilogrammes d'huile brute). Cette mesure menaçait gravement l'existence de la plupart des entreprises françaises. Les pétroles américains et russes ont, en effet, sur nos produits, le double avantage de la qualité et du prix de revient; l'existence de taxes de douane suffisamment élevées rend seule possible la concurrence. Partiellement désarmés par le vote du Parlement, les exploitants de l'Autunois et de l'Allier devaient donc chercher dans l'amélioration des méthodes de traitement le moyen

de combattre l'effet des nouveaux droits. Mais ce programme entraînait des frais d'installation considérables, dont les producteurs français, peu favorisés déjà dans le passé, étaient à peu près incapables de supporter la charge. Le Parlement comprit la nécessité de les seconder, et il décida de leur allouer des primes dont le montant s'éleva à 3 millions de francs. Ces subventions avaient un caractère essentiellement provisoire : leur unique objet était de réduire pour les exploitants les difficultés passagères de la période des transformations. Ce délai expiré, l'industrie des schistes devait continuer la lutte avec ses seules ressources.

Le régime des primes, inauguré en 1893, a pris fin le 11 juillet 1903; nous nous proposons d'exposer brièvement les transformations opérées pendant cette période, en insistant simplement sur la plus récente de ces modifications; nous examinerons les avantages réalisés, au double point de vue du rendement et de la qualité des produits; l'exposé des conditions de vente et de débouché nous permettra enfin de mettre en relief les particularités économiques les plus intéressantes de l'industrie française des schistes bitumineux.

Nous sommes heureux de pouvoir, à cette occasion, adresser à MM. Bayle et Cambray, Directeur et Ingénieur de la Société lyonnaise des Schistes bitumineux, nos meilleurs remerciements pour tous les renseignements qu'ils ont eu l'obligeance de nous communiquer.

I.

TRANSFORMATIONS DE L'OUTILLAGE. CORNUE ÉCOSSAISE MODIFIÉE.

Nous rappellerons tout d'abord le principe des deux opérations, française et écossaise, de distillation; nous prions de se reporter, pour de plus amples détails, au mémoire cité plus haut de M. Chesneau.

Dans la *méthode française*, le schiste est distillé à une température modérée (300°); il tombe ensuite dans une enceinte en briques, disposée sous la cornue de distillation, où il achève de brûler, au contact de l'oxygène de l'air, les parties de carbone qu'il retient encore (8 p. 100); la chaleur dégagée par cette combustion sert à la distillation de la charge suivante; l'opération est discontinue. Le procédé est ainsi caractérisé par une distillation à température modérée, sans addition de combustible étranger.

Le *procédé écossais* réalise, au contraire, une température élevée, exigeant la combustion de houille à l'intérieur de gazogènes. L'enceinte inférieure en briques de l'appareil français disparait, et la cornue prend la forme d'un véritable four à cuve, entouré de carneaux où s'opère la combustion; celle-ci est entretenue par le gaz venant des gazogènes et par les produits, non condensés, de la distillation. L'opération s'effectue en présence de vapeur d'eau, qui facilite le départ des produits lourds et ammoniacaux; elle donne lieu en même temps à une décomposition chimique, qui augmente la quantité des gaz renvoyés dans les carneaux. Les frais supplémentaires de combustible sont largement compensés par l'élévation du

rendement et la possibilité d'utiliser les sels ammoniacaux contenus dans le schiste.

Cette dépense de combustible était pourtant un inconvénient qui appelait une amélioration nouvelle. Certains exploitants français avaient pu déjà se rendre compte de la possibilité de réduire le nombre de gazogènes au-dessous du chiffre généralement adopté (deux par huit cornues). Plusieurs de ces appareils ont été ainsi supprimés et remplacés par des cornues; les produits des gazogènes restants vont, dans un collecteur commun, se réunir aux gaz et vapeurs non condensés, pour être ensuite distribués dans l'ensemble de l'usine. On a même, dans une installation récente, établi les gazogènes dans un massif indépendant de celui des cornues; on ne les utilise que pour la mise en feu et en cas de nécessité imprévue.

Mais une modification plus radicale fut réalisée en Écosse vers 1900, par MM. Yung et Fife; elle a été introduite en France par la Société lyonnaise des Schistes bitumineux, qui, en 1903, installait une batterie de seize cornues du nouveau type dans son usine de Ravelon. Ces appareils n'ont encore fait l'objet dans notre pays d'aucune publication; aussi croyons-nous utile de nous y arrêter quelques instants.

Cornue écossaise modifiée. — Le principe de la nouvelle formule de traitement est assez simple. Le schiste retiré des anciennes batteries écossaises renfermait encore 3 à 5 p. 100 de carbone inutilisé: il suffisait, pour en tirer parti et supprimer les gazogènes auxiliaires, d'opérer, non plus en vase clos, mais en présence de l'air; cet air, introduit à la partie inférieure de la cornue, brûle le carbone résiduel du schiste et fournit le complément de chaleur nécessaire à la distillation. Nous revenons en fait à l'ancien appareil français, dont on aurait supprimé la plaque de séparation du foyer et de la cornue, et qu'on

aurait complété d'autre part par un dispositif d'injection de vapeur (*).

Il n'est pas sans intérêt de mettre en évidence, dans la succession des différentes méthodes de distillation, l'influence tour à tour prépondérante des deux considérations inverses du rendement et de l'économie. Les progrès n'ont été réalisés qu'en sacrifiant alternativement l'un à l'autre un de ces deux éléments : toute amélioration n'était ainsi qu'un demi-perfectionnement, destiné tôt ou tard à être complété. Les premiers appareils français étaient des cornues fixes ou tournantes, chauffées à la houille, et rendant 5 à 6 litres par hectolitre de schiste concassé (cet élément détermine le *rendement*). Les cornues qui leur succèdent (cornues françaises proprement dites) négligent la question du rendement, pour réaliser avant tout l'économie de combustible. Cette préoccupation paraît accessoire aux industriels écossais, qui, disposant de houille à très bas prix, se soucient principalement du rendement et de la qualité des produits. Nous arrivons, enfin, à une époque où l'âpreté de la concurrence interdit de négliger le moindre élément du prix de revient ; la formule récente Yung et Fife, réalisant les avantages des deux méthodes, paraît assez voisine du dernier terme de l'évolution.

Nous donnons ci-dessous la coupe schématique de la nouvelle cornue ; elle est, comme l'ancienne, de forme prismatique ; la coupe est prise suivant le petit axe du rectangle de base.

Le schiste concassé est introduit en A ; il descend lentement dans l'enceinte B, où s'opère la distillation, et

(*) Nous croyons devoir rappeler que M. l'Ingénieur en Chef Chesneau avait, dès 1892, à la suite d'expériences exécutées par lui au laboratoire, émis l'opinion que « l'injection de vapeur d'eau pourrait être réalisée, sans que pour cela les résidus ne puissent plus être employés comme combustibles » ; M. Chesneau prévoyait ainsi la nouvelle formule de traitement.

pénètre enfin dans la partie inférieure C, qui constitue la chambre de combustion proprement dite. D, D sont les portes de défournement. Les produits de la distillation

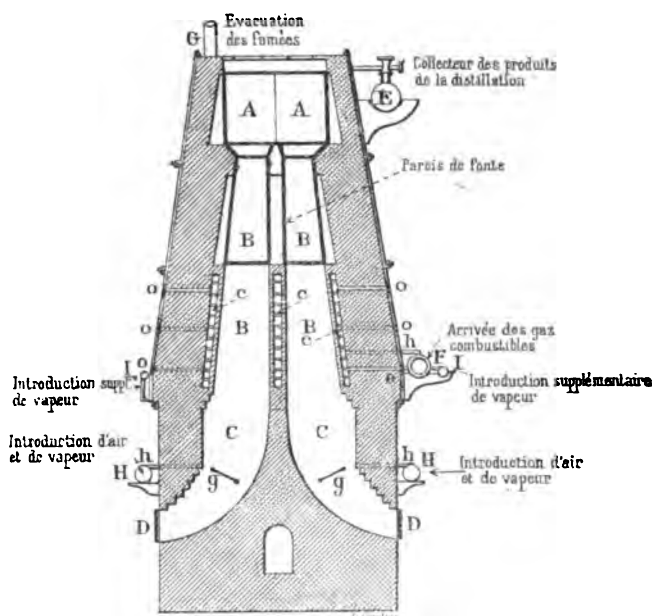


Fig. 1. — Cornue écossaise modifiée. — Coupe suivant le petit axe. Échelle 1 : 200.

sont recueillis dans le collecteur E. — Le mélange d'air et de vapeur, aspiré par un injecteur Koerting, est introduit à la base de l'appareil par les tuyaux H et les conduits *h* ; l'air a passé auparavant à travers un *scrubber*, au contact des eaux ammoniacales provenant des appareils à sulfate ; il se charge ainsi de vapeur d'eau, s'échauffe et ramène dans le circuit des opérations la petite quantité de produits ammoniacaux ayant pu échapper aux traitements de saturation. Le tuyau I permet une introduction supplémentaire de vapeur à la partie

supérieure de la chambre de combustion. — Les gaz non condensés sont renvoyés dans les carneaux *c*, *c*, par l'intermédiaire du tuyau F et des conduits *f* ; une série de regards *o*, *o*, fermés à volonté par de petits registres, permettent de régler la quantité d'air nécessaire à la combustion ; des cheminées en tôle G assurent l'évacuation des fumées. L'ensemble du massif est consolidé par des tirants métalliques.

La capacité des nouvelles cornues est très supérieure à celle des anciennes (70 hectolitres au lieu de 25) ; cette circonstance favorise la régularité de la distillation, réduit les pertes de chaleur par rayonnement extérieur, et, grâce à la concentration des installations, facilite la surveillance. L'augmentation de volume correspond d'ailleurs presque exclusivement à la partie réfractaire, considérablement surélevée et élargie ($7^m,60$ de hauteur au lieu de 4 mètres ; $1^m,40$ de large au lieu de $0^m,80$) ; ces dispositions assurent la conservation des parois supérieures en fonte, éloignées de la zone où règne la température la plus forte.

La durée de la distillation s'est élevée de trente à quarante heures ; les matières doivent, en effet, séjourner plus longtemps dans le compartiment inférieur en briques réfractaires, qui joue le rôle de chambre de combustion. La quantité traitée quotidiennement est passée de 20 à 42 hectolitres de schiste ; le rendement, comme nous le verrons, n'a pas sensiblement changé ; la production d'une cornue a donc presque exactement doublé, passant de 1,50 hectolitre à 3 hectolitres par vingt-quatre heures.

Conduite de l'opération. — La conduite de l'opération se complique d'un nouvel élément, la quantité d'air à introduire dans l'appareil ; celle-ci dépend à la fois de la teneur en carbone fixe du schiste et de la proportion de vapeur d'eau injectée. Toute quantité d'air en

excès tend à gagner les zones supérieures et à brûler les hydrocarbures des charges nouvellement introduites ; il en résulte une baisse du rendement et la détérioration des parois métalliques, incapables de résister à une chaleur excessive. Le défaut inverse ralentit la distillation, en réduisant la température à la base de la cornue ; une partie du carbone échappe en effet à l'oxydation et la quantité des gaz combustibles s'en trouve diminuée d'autant. Un excès de vapeur d'eau provoque de même le refroidissement de la partie réfractaire ; l'air, ne pouvant plus exercer son action en raison de l'insuffisance de la température, s'élève dans les zones supérieures, où il produit les effets indiqués en premier lieu. Si le débit de vapeur est enfin trop faible, la chaleur augmente peu à peu à la base de la cornue et finit par amener la décomposition des sels ammoniacaux et l'agglomération des schistes(*).

Le régime de la combustion a subi des modifications importantes. L'addition d'air a pour première conséquence d'augmenter la proportion des gaz combustibles renvoyés dans les carneaux ; le carbone du schiste donne lieu, en effet, à la formation d'oxyde de carbone, seul stable aux très hautes températures ; ce gaz se retrouve en totalité dans les produits, non condensés, de la distillation. Le volume des gaz recueillis est très supérieur à la quantité strictement nécessaire au service de la batterie ; on dispose ainsi d'un excédent disponible pour le chauffage des chaudières ou pour tout autre usage(**). Les tempéra-

(*) Le schiste, débarrassé de ses hydrocarbures, est susceptible de se ramollir sous l'action d'une température trop élevée ; sa composition chimique (silicate complexe d'alumine et de chaux) se prête en effet à la production d'un véritable laitier. Les matières s'agglomèrent en formant des voûtes très gênantes, à mi-hauteur de la partie réfractaire.

(**) On a pu, à l'usine de Ravelon de la Société lyonnaise, remplacer par deux cornues de distillation deux des gazogènes de l'ancienne batterie ; celle-ci est chauffée aujourd'hui tout entière par les gaz de la nouvelle, et l'on dispose encore d'un excédent de gaz, utilisé aux chaudières.

tures se répartissent de même d'une façon très différente d'un système à l'autre. Dans le premier type écossais, le carneau inférieur est le siège de la température la plus élevée (1.100 degrés); la température décroît ensuite progressivement, et atteint 1.000 degrés dans le carneau du milieu, 7 à 800 degrés à la base de la partie en fonte. L'air nécessaire à la combustion pénètre exclusivement au niveau du carneau inférieur, et toute rentrée d'air additionnelle, à mi-hauteur du massif, doit être évitée avec soin : l'élévation de température qui pourrait en résulter serait susceptible de provoquer l'agglomération du schiste au point correspondant de la cornue. Les conditions sont toutes différentes dans le type écossais modifié. Le carneau inférieur ne correspond plus au maximum de température; l'oxydation du carbone du schiste suffit en effet, dans cette zone, à entretenir la chaleur nécessaire. La température doit au contraire se relever dans les niveaux supérieurs, moins directement influencés par les phénomènes de combustion qui s'opèrent à l'intérieur de la cornue; aussi l'arrivée d'air, au lieu de s'effectuer exclusivement par le carneau inférieur, a-t-elle lieu sur toute la hauteur de la partie réfractaire. Pour la même raison, les valeurs absolues des températures restent inférieures à celles des carneaux de l'ancienne cornue écossaise; les températures indiquées comme les plus convenables sont de 790 à 815 degrés dans les carneaux inférieurs, de 900 degrés dans les deux carneaux suivants, de 760 à 790 degrés dans le quatrième, situé à la base de la partie en fonte, de 560 à 680 degrés autour de cette dernière, et enfin de 315 à 430 degrés autour de la trémie d'évacuation des produits distillés.

Le réglage, comme on le voit, est assez délicat; mais la remarquable constance des produits traités se prête à une détermination simple des conditions de marche les

plus favorables. La pression du mélange d'air et de vapeur est en moyenne de 8 à 10 centimètres d'eau. L'examen du schiste défourné, plus ou moins gris suivant le degré de décarburation, et l'aspect des flammes brûlant dans les carneaux, permettent de suivre assez aisément, avec un peu d'habitude, la marche de l'opération.

Perfectionnements de détails. — Le défournement du schiste exigeait, dans le premier type écossais, une main-d'œuvre pénible; la pente adoptée pour le fond de la nouvelle cornue réduit beaucoup cette fatigue, en provoquant la descente presque automatique des matières ; une petite grille inclinée vers l'arrière (*g*, *fig.* 1) régularise encore le mouvement de descente, en contrariant la tendance des produits à se rassembler en masse du côté de la porte de sortie. — Les cornues ne sont plus rangées par groupe de quatre, mais par série de deux, sous une même trémie; la réparation ou le remplacement de cette dernière s'opère ainsi plus aisément; le nombre d'éléments en chômage se trouve en même temps réduit de moitié. Ces cas d'arrêt sont d'ailleurs devenus beaucoup moins fréquents ; les trémies des anciennes cornues se remplissaient en effet de matières goudronneuses, finissant par obstruer les conduites d'évacuation des gaz; on a beaucoup réduit cet inconvénient en disposant l'orifice de sortie des fumées à la partie tout à fait supérieure du massif; les parois de la trémie sont ainsi suffisamment chauffées pour empêcher la condensation des produits goudronneux.

Avantages réalisés. — Les promoteurs du nouveau système ont prétendu réaliser une augmentation de rendement; les résultats obtenus à Ravelon ne permettent de formuler, à ce sujet, aucune conclusion bien nette.

L'économie de combustible constitue l'avantage essen-

tiel de la méthode. L'ancienne batterie écossaise de Ravelon, qui produisait 70 hectolitres d'huile brute, consommait, en moyenne, une tonne de houille par jour. On produit actuellement dans cette usine 120 hectolitres d'huile brute, sans dépense de charbon. Si l'on tient compte, en outre, des gaz renvoyés aux chaudières, on peut estimer à 50 francs l'économie réalisée, soit 0 fr. 40 par hectolitre d'huile brute. La consommation de vapeur est, d'autre part, réduite ; il en résulte une concentration plus grande des eaux ammoniacales, et, de ce fait, une nouvelle économie dans la production du sulfate d'ammoniaque. Enfin les frais d'installation sont loin d'avoir augmenté dans la proportion de la capacité de production : celle-ci, nous l'avons vu, a varié du simple au double. On estime, d'autre part, à 5 ou 6.000 francs les dépenses de construction d'une ancienne cornue (tous accessoires compris), à 8.000 francs environ les frais correspondants pour le nouveau type. On arrive ainsi, en calculant l'amortissement pour une période de huit ans, à une charge de 1 fr. 30 par hectolitre d'huile brute, dans le premier cas, de 0 fr. 95 seulement dans le deuxième. L'économie finale serait ainsi de 80 centimes environ par hectolitre d'huile brute. Cet avantage, très sensible dans l'Autunois, le serait d'ailleurs beaucoup moins dans l'Allier. Les exploitants de ce dernier bassin extraient en effet pour leur propre compte le charbon nécessaire, et la médiocre qualité de ce combustible ne permettrait guère de le consacrer à d'autres usages industriels.

Épuration. — Nous ne nous arrêterons pas aux opérations diverses de condensation et d'épuration : les modifications apportées dans ces deux parties du traitement sont d'un ordre trop secondaire ou trop secret, et nous ne pouvons mieux faire que de renvoyer ici encore au mémoire très détaillé de M. Chesneau. Nous nous bornerons

à indiquer que l'ancienne formule d'épuration française, dont les goudrons représentaient le dernier terme, a été remplacée, dans une large mesure, par la méthode écossaise de distillation à sec ; celle-ci permet de recueillir, au lieu des goudrons, les huiles de graissage et la paraffine. Cette transformation, abstraction faite de l'élévation du rendement et de la production du sulfate d'ammoniaque, correspond, comme nous le verrons plus bas, à une diminution assez sensible dans la valeur totale des produits extraits ; certaines considérations commerciales l'ont cependant imposée aux exploitants français. La production croissante des goudrons encombrait en effet le marché et menaçait de provoquer une baisse importante des prix ; de même, le nombre très restreint des produits obtenus dans l'épuration en chaudières se prêtait mal aux exigences variées de la consommation, et la formule écossaise était, à cet égard, beaucoup plus élastique. Les industriels français ont donc eu un très grand intérêt à opérer simultanément suivant les deux procédés. L'importance respective attribuée aux deux traitements varie d'ailleurs d'une usine à l'autre. Nous citerons, à titre d'indication, le chiffre de l'Autunois, qui traite environ 60 p. 100 de la production dans les « black-pots », appareils écossais de rectification.

II.

RÉSULTATS DES TRANSFORMATIONS.

Le tableau suivant permet de se rendre compte de la variation de la production dans les douze dernières années :

ANNÉES	SCHISTE EXTRAIT (tonnes)	HUILE PRODUITE (hectolitres)	ANNÉES	SCHISTE EXTRAIT (tonnes)	HUILE PRODUITE (hectolitres)
1893	186.040	97.820	1899	209.125	131.865
1894	185.617	94.457	1900	220.609	134.191
1895	216.079	105.958	1901	208.070	131.672
1896	178.574	100.415	1902	212.955	141.821
1897	190.302	114.763	1903	198.280	136.136
1898	181.988	109.563	1904	184.030	139.826

L'augmentation a donc été de 40 p. 100, en ce qui concerne l'huile brute. La production de cette substance s'est répartie de la manière suivante entre les deux districts de l'Autunois et de l'Allier :

	1893	1904
Autunois...............	62 p. 100	51 p. 100
Allier..................	38 »	49 »

La baisse relative de l'Autunois est due à l'arrêt de l'usine de la Comaille en 1903 ; l'arrêt de l'usine de Muse, en 1905, renversera les proportions au profit de l'Allier. Ce dernier bassin a d'ailleurs augmenté sa production dans des proportions beaucoup plus considérables que l'Autunois ; l'accroissement a été en effet, dans la période considérée, de 88 p. 100 pour l'Allier, de 18 p. 100 pour l'Autunois.

Le personnel occupé a varié de la manière suivante :

	1893	1904	OBSERVATIONS
Autunois...............	591	512	Nous n'avons pas compris dans le chiffre relatif à l'Allier le personnel consacré à l'extraction de la houille.
Allier..................	229	322	
TOTAUX...........	820	834	

Nous faisons enfin connaître ci-dessous les modifications essentielles dont les usines de distillation ont été l'objet.

		NOMBRE d'entreprises distinctes en activité	NOMBRE D'USINES en activité	NOMBRE DE CORNUES de distillation		PUISSANCE des usines de distillation (capacité totale des cornues)
				françaises	écossaises	
Autunois	1893	3	6 (dont une usine consacrée uniquement à l'épuration)	282	»	3.433 hectolitres
	1905	1	4 —	»	104 (dont 16 du nouveau type)	3.416 —
Allier	1893	3	3 —	132	»	1.716 —
	1905	3	3 —	60 (un seul établissement)	128	4.180 —
Pour l'ensemble	1893	6	9 —	414		5.149 —
	1905	4	7 —	60 (un seul établissement)	232 (dont 16 du nouveau type)	7.596 —

L'effort accompli a donc été considérable, puisqu'à une seule exception près, l'outillage de distillation a été entièrement renouvelé. Essayons de nous rendre compte des résultats de la transformation.

Un mètre cube de schiste français concassé (poids variant de 1.000 à 1.100 kilogrammes) rendait à la distillation, dans le procédé français :

Huile brute (de densité 0,875 à 0,890)...... 45 à 58 litres
Eaux ammoniacales : Quantité négligeable ou du moins trop faible pour être traitée industriellement.

Le schiste écossais, traité en cornue écossaise, rend, au contraire, par tonne de schiste (chiffres fournis par M. Chesneau) :

Huile brute................	120 litres
Sulfate d'ammoniaque......	$10^{kg},700$

Enfin, M. l'Ingénieur en Chef Chesneau, opérant au laboratoire sur 500 grammes de schiste de l'Allier, avait obtenu les résultats suivants :

RENDEMENT PAR TONNE DE SCHISTE.

Rendement constaté à l'usine		58 litres	(1)
Rendement constaté au laboratoire	Sans injection de vapeur d'eau (formule française)	42	(2)
	Avec injection de vapeur d'eau (Formule écossaise)	84	(3)

Ces chiffres étaient extrêmement séduisants. On pouvait, sans doute, formuler quelques réserves sur la possibilité d'étendre à la pratique les conclusions d'une expérience de laboratoire ; mais le rapprochement des chiffres (1) et (2), en prouvant la supériorité du rendement industriel, diminuait beaucoup la force de l'objection. Les exploitants français étaient donc en droit d'espérer une augmentation de 50 à 100 p. 100, qui devait les placer dans une situation très comparable à celle de leurs voisins d'Écosse.

Cette prévision ne s'est pas réalisée d'une manière absolue, mais le bénéfice de la transformation n'en est pas moins très appréciable. Le schiste de l'Autunois, par exemple, qui rendait en moyenne 6 p. 100, rend aujourd'hui 7,7 p. 100, soit une augmentation d'environ 30 p. 100 (*). Le sulfate d'ammoniaque, qu'on ne pouvait songer à recueillir dans l'ancien procédé, correspond actuellement à un rendement de 7 kilogrammes par tonne de schiste. Le traitement en « black-pot » permet enfin de recueillir 1,5 à 2 p. 100 de paraffine, dont les goudrons retenaient autrefois la presque totalité. Mais les chiffres pré-

(*) Le rendement des cornues écossaises est, comme on le voit, très voisin des chiffres obtenus au laboratoire ; l'écart si considérable constaté dans le cas de la méthode française a pour ainsi dire complètement disparu. Cette circonstance nous paraît s'expliquer assez facilement. La haute température qui règne dans la cornue écossaise rend beaucoup plus comparables les conditions de la pratique et celles de l'expérience. D'autre part, la présence de vapeur d'eau, en réduisant les décompositions pyrogénées sur le col de la cornue d'essai, supprime l'une des causes principales de la discordance (Voir, à ce sujet, les pages 670 et 671 du mémoire de M. Chesneau).

cédents, en précisant les avantages réalisés, soulignent en même temps l'infériorité du schiste français par rapport au schiste d'Écosse. Ce dernier accuse en effet des rendements de 12 p. 100 à la distillation; il fournit près de 11 kilogrammes de sulfate à la tonne, et l'huile brute ne renferme pas moins de 12 p. 100 de paraffine.

L'application des nouveaux procédés d'épuration a transformé de même d'une manière assez complète la série des divers produits marchands : le tableau suivant met en évidence les modifications essentielles :

RÉSULTAT DU TRAITEMENT D'UN HECTOLITRE D'HUILE BRUTE.

	HUILE BRUTE des anciennes cornues françaises, épurée en chaudières françaises		HUILE BRUTE FRANÇAISE distillée et épurée dans les appareils écossais			HUILE brute écossaise	
Huiles lampantes diverses	Lampant ordinaire (d. = 0,815) 36,48 Lampant lourd (d. = 0,860) 2,88	39,36	Pétrole français (d. = 0,805)	12	21,15	(dont 5,9 p. 10 de naphte)	40
			Huile lourde à mélange (d. = 0,834)	3,15			
			Huile lourde d'éclairage (d. = 0,855)	6			
Huiles vertes à gaz		25			28		
Huiles de graissage		1,49	Huile de graissage (d. = 0,870)	6,30	16,69		24,6
			Huile de graissage (d. = 0,890)	7,24			
			Huile de graissage (d. = 0,905)	3,15			
Goudrons		20	Néant			Néant	
Paraffine	Néant				2		12
Coke	Néant				13		29,6
Pertes		14,15			19,16		
TOTAL.....		100			100		100

La proportion d'huile lampante a ainsi considérablement diminué ; mais l'augmentation du rendement en huile brute réduit beaucoup l'importance de cette variation ; le rendement en produits lampants du schiste concassé est passé simplement de 2,3 à 1,6 p. 100. La proportion des huiles de graissage, rapportée au schiste, a augmenté au contraire dans de très larges limites (de 0,09 à 1,2 p. 100).

A considérer d'ailleurs isolément l'huile brute et les produits marchands qu'on peut en retirer, la méthode d'épuration française apparaît plus avantageuse que la méthode écossaise. On peut en effet établir, en partant des chiffres du tableau précédent et en appliquant les prix moyens relatifs à 1905, la valeur marchande d'un hectolitre d'huile brute, suivant les différents procédés de traitement.

VALEUR DES PRODUITS MARCHANDS
EXTRAITS D'UN HECTOLITRE D'HUILE BRUTE.

a) Huile française distillée et épurée dans les appareils français...............	11 fr. 20
b) Huile française distillée et épurée dans les appareils écossais...............	10 fr.
c) Huile écossaise distillée et épurée dans les appareils écossais (*)............	13 fr. 80

En fait, la nécessité de produire des goudrons a, nous l'avons vu plus haut, imposé aux exploitants une solution mixte. On peut estimer qu'une usine française de distillation, épurant en black-pot les soixante centièmes de sa production, réalise approximativement la série suivante de produits :

Huile légère..............	23 p. 100
Huiles lourdes............	25
Huiles à graisser	12,5
Goudrons................	15
Paraffine	1,8
Coke....................	5
Pertes...................	17,7

(*) Nous avons supposé, pour le schiste écossais, que les huiles lampantes et les huiles à gaz se répartissaient dans les mêmes proportions que pour le schiste français; nous avons fait une hypothèse analogue pour établir la part du coke dans l'ensemble coke et pertes; ces deux hypothèses ne sont pas de nature à modifier sensiblement le résultat final. Nous ajouterons enfin que le chiffre relatif à l'huile écossaise a été établi en partant des prix réalisés en France et non des cours admis en Ecosse ; le résultat auquel nous arrivons ainsi n'a d'autre intérêt que de permettre la comparaison avec les produits français.

Ces proportions correspondent, d'après les cours actuels, à une valeur de 10 fr. 80.

Si nous tenons compte enfin de l'influence du rendement et de la possibilité de recueillir le sulfate d'ammoniaque, nous arrivons aux résultats suivants, seuls intéressants à considérer pour établir le bénéfice des transformations :

VALEUR DES PRODUITS EXTRAITS D'UN MÈTRE CUBE DE SCHISTE SUIVANT LES DIVERSES FORMULES DE TRAITEMENT.

1° Schiste français, distillé et épuré dans les appareils français	6 fr. 75
2° Schiste français, distillé et épuré dans les appareils écossais	9 fr. 75
3° Schiste français, distillé en cornues écossaises et épuré partie en chaudières, partie en « black-pot »	10 fr. 40
4° Schiste écossais, distillé et épuré dans les appareils écossais	19 fr. 75

L'application de la formule écossaise permet ainsi de majorer de 3 fr. 50 environ la valeur totale des produits extraits du schiste. Sans vouloir attribuer aux chiffres précédents un caractère trop absolu, incompatible d'ailleurs avec la multiplicité des opérations envisagées, le bénéfice de la transformation apparait déjà d'une manière assez nette. Il conviendrait sans doute de préciser ces renseignements par l'examen comparé des prix de revient dans les différentes méthodes. Cette étude exigerait le dépouillement d'une comptabilité assez complexe et d'un caractère absolument privé; nous ne pouvons donc aborder cette partie de la question.

Nous nous bornerons à l'observation suivante : On peut, d'une manière assez approximative, évaluer à 1 franc par mètre cube de schiste le supplément des frais de traitement, dans la nouvelle méthode. Cette augmentation correspond, d'une part, au combustible employé à la distillation (nous faisons abstraction des cornues écossaises du

type le plus récent), et, d'autre part, aux frais de production du sulfate d'ammoniaque et de la paraffine. La transformation se solde, en définitive, par une augmentation de recettes de 2 fr. 50 par mètre cube de schiste concassé. Le résultat est très appréciable, et les producteurs français, largement rémunérés de leurs efforts, ne peuvent regretter de s'être engagés dans la voie où les attiraient l'exemple de l'Écosse et les subventions du Parlement.

Il faut cependant reconnaître que l'on est resté bien en arrière du but espéré. Il s'agissait, en effet, de compenser une réduction des droits protecteurs de 9 francs par 100 kilogrammes d'huile brute, soit 8 francs par hectolitre. Le rendement étant à cette époque de 6 p. 100, il importait de relever les bénéfices de 4 fr. 80 par mètre cube de schiste. Or la comparaison des conditions de fabrication et de vente, en 1892 et 1904, montre aisément que ce résultat est loin d'avoir été atteint. La majoration de 2 fr. 50 que nous venons de mettre en évidence correspond à deux usines, fonctionnant chacune suivant l'un des deux procédés français et écossais, mais soumises toutes deux aux conditions actuelles de salaires et de charges sociales. Ces deux éléments ont considérablement augmenté dans ces douze dernières années. Le prix de revient de l'extraction s'est élevé à lui seul de plus de 1 franc par tonne, dans la généralité des entreprises. Aux chiffres relevés par M. Chesneau en 1892, pour l'ensemble de la fabrication, on peut opposer aujourd'hui des chiffres supérieurs de près de 2 francs, obtenus par les mêmes usines fonctionnant suivant les anciens procédés. La valeur donnée plus haut des produits extraits du schiste (6 fr. 75 dans le cas des anciennes méthodes françaises) a de même été établie en partant des cours de 1905 ; l'application des prix de 1892 conduirait, au contraire, dans les mêmes conditions de rendement et de fabrication, à un total de 8 fr. 50.

La variation des deux éléments que nous venons d'envisager équivaut en somme à une réduction de près de 2 francs dans la valeur extraite du schiste, et annule presque exactement l'avantage résultant de la transformation des méthodes. L'influence de l'abaissement des droits d'entrée subsiste ainsi intégralement.

III.

CONDITIONS DE VENTE ET DE DÉBOUCHÉ.

Les produits extraits du schiste sont, comme nous l'avons déjà vu, et sans nous arrêter à des distinctions trop minutieuses ou d'ordre exclusivement commercial : les huiles légères ou lampantes, les huiles de graissage, les huiles vertes ou huiles à gaz, les goudrons, la paraffine et le sulfate d'ammoniaque. Les deux premiers de ces produits sont soumis à la concurrence des substances similaires extraites des pétroles étrangers : les prix de vente sembleraient devoir être très analogues, tout compte tenu de la majoration des droits de douane. Nous allons voir qu'en réalité le producteur français est obligé de subir une baisse à peu près constante de 7 à 10 francs par hectolitre (*).

L'*huile légère*, ou *pétrole français*, n'est employée à l'état pur que dans les environs immédiats des centres producteurs ; partout ailleurs, elle est utilisée à l'état de mélange avec les pétroles américains et russes. Sa richesse en carbone est, en effet, plus grande que celle des produits étrangers, et elle exige, pour sa combustion, des

(*) Nous avons cru devoir nous abstenir de faire connaitre les prix de vente réalisés par telle ou telle usine ; les variations inévitables de qualité se prêtent d'ailleurs à des écarts assez sensibles dans le prix des produits.

quantités d'air plus considérables. Brûlée dans des lampes ordinaires, elle dégage beaucoup de fumée et d'odeur; utilisée, au contraire, dans des becs spéciaux, elle fournit un éclairage assez satisfaisant, un peu plus puissant même que celui du pétrole. Mais l'achat de ces becs, d'ailleurs plus chers que les becs ordinaires (2 fr. 50 au lieu de 1 franc), est une complication gênante, qui contribue à restreindre l'usage de ce mode d'éclairage. Les difficultés se font particulièrement sentir quand il s'agit de l'introduire dans des régions nouvelles; les premiers essais, tentés dans les lampes ordinaires au pétrole, donnent naturellement des résultats peu favorables, et le consommateur renonce à prolonger l'expérience.

Les conditions sont très différentes si l'on emploie cette huile comme produit de coupage; le mélange au pétrole, dans la proportion de 7 à 10 p. 100, permet de réaliser dans les becs ordinaires un éclairage satisfaisant et peu coûteux. Mais l'opération du mélange ne sera commercialement possible que si le produit final revient à un prix moins élevé que le pétrole ordinaire; l'huile de schiste suit ainsi d'une manière assez constante la variation des cours des pétroles étrangers; l'écart en moins est d'environ 7 à 8 francs par hectolitre.

Une circonstance spéciale est venue d'ailleurs compenser, au détriment des exploitants, les effets de la hausse des pétroles, de 1893 à 1904 : nous voulons parler du renchérissement des fûts servant à emmagasiner l'huile lampante. Ces fûts, dits fûts pétroliers, de 180 litres, sont, pour la plupart, achetés de seconde main; ils ont servi, au préalable, au transport en France des pétroles lampants d'Amérique. La réduction considérable des importations de raffiné a relevé très notablement le prix de ces fûts, dont la valeur a augmenté de 2 francs par hectolitre d'huile légère. Le prix des fûts destinés aux huiles de graissage (fûts gras) a subi une progression

analogue, avec un écart en moins de 1 fr. 50 à 2 francs par unité.

Les *huiles de graissage* sont soumises à des conditions de vente très comparables à celles des huiles lampantes. Leur défaut de viscosité empêche, en effet, de les employer à l'état pur ; on les utilise en majeure partie en mélange avec les produits russes, dont elles contribuent à réduire le prix ; l'écart inévitable du coût des deux substances est d'environ 10 francs par hectolitre. La dépression des cours des graisses russes ou américaines a entraîné, dans ces dernières années, une réduction immédiate et très sensible dans le prix des huiles françaises. Les exploitants ont cependant réussi à fabriquer des mazouts dont le pouvoir lubrifiant serait très comparable à celui des mazouts étrangers. Les huiles de graissage bénéficient d'ailleurs de débouchés assez étendus : la production en a doublé dans l'Autunois, de 1899 à 1904.

La consommation des *huiles vertes* ou *huiles à gaz* s'est, au contraire, restreinte dans une très large mesure. Cette substance sert à la fabrication du *gaz riche*, obtenu en faisant couler l'huile goutte à goutte à l'intérieur d'une cornue en fonte chauffée au rouge. Les hydrocarbures se dissocient, laissant un résidu de coke, et produisant d'autre part un gaz très éclairant, recueilli au sortir de la cornue. Ce mode d'éclairage convient particulièrement aux grands ateliers, éloignés de toute usine à gaz ; la plupart des filatures et tissages des Vosges et de Lorraine en ont longtemps fait usage ; mais les progrès croissants de l'électricité ont rendu la lutte à peu près impossible. L'huile verte est encore employée sur certaines lignes de chemins de fer : la Compagnie Paris-Lyon-Méditerranée l'a remplacée par le gaz riche obtenu dans la distillation du boghead.

Les *goudrons* sont presque exclusivement utilisés dans

l'industrie de l'asphalte; leur principal emploi consiste dans l'épuration du bitume brut de la Trinidad, dont on additionne le calcaire asphaltique pour le transformer en mastic. L'extension du pavage en bois a restreint d'une manière indirecte les débouchés du goudron, dont la production augmentait d'ailleurs constamment avec l'accroissement du rendement aux cornues de distillation. Nous avons vu plus haut comment les usines ont pu maintenir les prix, en combinant, suivant les besoins de la demande, l'épuration en chaudières et l'épuration en black-pots. Une baisse assez importante vient pourtant de se faire sentir dans ces dernières années.

La production de *paraffine*, nulle autrefois, s'élève actuellement à près de 200.000 kilogrammes ; cette substance trouve un écoulement facile et rémunérateur.

Les cours du *sulfate d'ammoniaque* demeurent satisfaisants, grâce à l'emploi courant de ce produit pour l'amendement des terres. Le placement en avait cependant été assez difficile au début, en raison de la préférence marquée des agriculteurs pour les azotates ; la faveur est revenue au sulfate, dont le prix est ainsi remonté de près de 10 francs par 100 kilogrammes, de 1897 à 1904. Les cours semblent devoir se maintenir, malgré l'encombrement du marché par le produit du traitement des vidanges, et par les sels ammoniacaux recueillis dans les fours à coke.

En résumé, si l'on fait abstraction du sulfate et de la paraffine, qui représentent une proportion assez faible de la valeur tirée du schiste (le quart environ), tous les autres produits sont soumis à des conditions de vente particulièrement difficiles : les uns, huiles lampantes ou de graissage, qui pourraient bénéficier de débouchés étendus, subissent, en raison de leur qualité, une dépréciation importante qui ne s'élève pas à moins de 25 ou 30 p. 100 de la valeur marchande des produits similaires

étrangers ; les autres, huiles à gaz et goudrons, disposent de débouchés excessivement restreints, destinés à se resserrer chaque jour davantage.

Caractère mixte des entreprises de schiste. — Il ne faut donc pas s'étonner des constatations souuent peu favorables auxquelles peut donner lieu l'examen du traitement du schiste, au point de vue des bénéfices réalisés. La conclusion à peu près constante des nombreuses recherches entreprises à ce point de vue a toujours été un gain sinon nul, du moins presque négligeable. Nous ne reprendrons pas une pareille étude, dont les résultats sont très sujets à caution, en raison de la multiplicité des opérations envisagées. Une circonstance particulière vient encore compliquer le problème. Nous ne sommes pas en présence d'entreprises à caractère bien défini, dont l'objet serait exclusivement le traitement du schiste bitumineux. La majorité des gisements français, actuellement en activité, renferment une deuxième substance, exploitée concurremment avec le schiste, houille dans l'Allier, boghead dans l'Autunois. Les comptes financiers des Sociétés sont absolument communs aux deux produits, et il serait impossible de déterminer, d'une manière précise, le prix de revient afférent à chacun d'eux. Les entreprises de schiste se présentent ainsi avec un caractère mixte très particulier, qui apparaît même, pour quelques-unes d'entre elles, comme une des conditions de leur existence.

La houille du bassin de l'Aumance est sans doute de qualité assez médiocre, et l'on a tout dit sur l'inexploitabilité d'un pareil gisement, considéré seul. Mais les 80.000 tonnes extraites chaque année dispensent les exploitants de toutes dépenses de combustible (*), et leur

(*) Les dépenses de combustible dans l'Autunois ne s'élèvent pas à moins de 2 fr. 50 à 3 francs par hectolitre d'huile brute distillée (abstraction faite du boghead).

permettent en même temps d'alimenter sans frais certaines industries annexes, dont ils sont les propriétaires (verrerie, briqueterie). La houille et le schiste, exploités indépendamment l'un de l'autre, conduiraient sans doute à des bénéfices assez problématiques; l'ensemble réussit à vivre; c'est un peu, comme on l'a dit, l'association de l'aveugle et du paralytique.

Le boghead de l'Autunois est dans des conditions assez différentes. Utilisé pour l'enrichissement du gaz d'éclairage (il contient 55 à 60 p. 100 de matières volatiles), il a longtemps été l'élément essentiel de la prospérité indéniable de la Société lyonnaise, qui l'exploite dans ses deux mines des Télots et de Margenne. Mais ces conditions favorables se sont complètement modifiées dans ces dernières années; la Société ne peut plus compter autant qu'autrefois sur l'heureux appoint qu'elle retirait du boghead, dont l'extraction s'opère dans des conditions particulièrement onéreuses.

Dépendance du régime douanier. — Ainsi, qu'on envisage le schiste, la houille ou le boghead, l'avenir des entreprises comporte de sérieux aléas, et, tout au moins en ce qui concerne le traitement du schiste, elles demeurent plus que jamais sous la dépendance étroite des tarifs de douane. Les prix de vente sont actuellement trop voisins des prix de revient pour qu'un abaissement quelconque des taxes ne soit pas le coup de grâce pour la plupart des exploitations. On pourra, sans doute, perfectionner encore les méthodes de traitement, et l'ingéniosité des industriels n'a pas dit son dernier mot. Mais la situation, à ce point de vue, n'est plus ce qu'elle était en 1892; il est difficile d'imaginer, comme à cette époque, des transformations radicales, capables de compenser une nouvelle réduction des tarifs. La question du dégrèvement des pétroles passionne, du reste, trop

vivement l'opinion publique pour qu'un abaissement des droits ne puisse être considéré comme une éventualité toujours possible. Les entreprises sont donc à la merci absolue d'un vote du Parlement. Nous ne croyons pas qu'on puisse retrouver un pareil degré d'instabilité dans aucune autre branche de l'industrie extractive; la valeur très élevée des droits protecteurs, qui représentent plus de 60 p. 100 du prix des produits, crée même aux exploitations de schiste une situation exceptionnelle dans la série des diverses industries protégées.

Les entreprises d'Écosse sont beaucoup plus favorisées; la prospérité dont elles jouissent, sous un régime de libre échange, contraste singulièrement avec le malaise des exploitations de notre pays. Cette diversité de conditions se rattache à une double série de causes; les unes, d'ordre technique, correspondent à la supériorité naturelle du schiste, dont nous avons déjà mentionné plus haut le rendement avantageux et la richesse en paraffine; les autres sont relatives à l'organisation beaucoup plus puissante des exploitations d'Écosse. La production atteint en effet dans ce pays une intensité dont les entreprises françaises ne donnent aucune idée. L'extraction annuelle s'y élève à deux millions de tonnes, soit dix fois le chiffre correspondant de notre pays; le plus petit établissement y compte 280 cornues, nombre trois fois supérieur à celui des trois usines réunies de la Société lyonnaise, et dépassant à lui seul celui de l'ensemble des installations françaises; l'industrie écossaise intervient enfin pour une part très importante dans la consommation nationale (28 p. 100 pour les huiles, 55 p. 100 pour la paraffine). Une pareille intensité de production est, en fait, une nécessité dans une industrie où les dépenses de premier établissement sont si considérables, et où l'amortissement grève si lourdement le prix de revient. En France, au contraire, la dissémination a

longtemps été l'un des traits caractéristiques des entreprises de schiste; le simple examen d'une carte des concessions de l'Autunois donne une idée assez nette du morcellement des premières exploitations. Toute cette organisation n'a abouti qu'à des insuccès : les petites usines ont dû peu à peu disparaître, et cela au moment même où le taux élevé des droits plaçait les producteurs dans une situation privilégiée. Aujourd'hui encore, le bassin de l'Allier, avec ses trois Sociétés distinctes et d'importance assez modeste, est loin d'accuser la prospérité de l'Autunois, où une Société puissante fournit à elle seule la moitié de la production nationale.

Conditions d'avenir. — Les entreprises de schiste occupent d'ailleurs une place absolument minime dans la consommation générale de notre pays. Les statistiques du *Tableau général du Commerce de la France* nous ont permis d'établir les chiffres approximatifs suivants :

PRODUITS ÉTRANGERS CONSOMMÉS EN FRANCE EN 1903.

Huiles raffinées	4.440.000	hectolitres
Huiles lourdes et résidus	1.400.000	—

L'ensemble des établissements français a produit, d'autre part, la même année :

Huiles légères	65.000	hectolitres
Huiles lourdes et de graissage	26.000	—

Ces quantités représentent à peine le 60ᵉ et le 50ᵉ de la consommation nationale. Ces proportions seraient-elles susceptibles d'augmenter dans l'avenir? En présence de chiffres aussi faibles, on serait tenté de répondre par l'affirmative, mais les exploitants formulent à ce sujet les plus expresses réserves. Les cours actuels sont en effet trop bas pour motiver un relèvement notable de la

production (*). L'agrandissement des usines entraînerait d'ailleurs des dépenses considérables, dont une entreprise assurée d'un long avenir est seule capable de supporter les charges. Tel n'est pas le cas des exploitations de schiste; placées, plus que toute autre industrie, sous la dépendance étroite du régime douanier, exposées, d'autre part, à toutes les variations du cours des pétroles, elles demeurent constamment dans l'incertitude du lendemain (**). Leur extension paraît ainsi une éventualité assez peu probable.

Les exploitants chercheront plutôt à améliorer certains détails du traitement ; ils tourneront principalement leurs efforts du côté des opérations de rectification, dont la diversité se prête à de constants perfectionnements. La série si complète des huiles de graissage est susceptible d'être encore étendue, aux dépens des huiles vertes dont le carreau des usines est souvent encombré. Les progrès de l'automobilisme et la consommation toujours croissante des essences légères ouvrent de même un champ très étendu aux recherches des ingénieurs, et nous savons que des essais sont déjà entrepris dans cette voie. Nous ne parlerons que pour mémoire des expériences de goudronnage des routes, source de débouchés encore trop problématiques. Nous avons vu enfin l'importante dépréciation que les produits étaient obligés de subir, en raison de leur qualité. Cette infériorité pourrait-elle être

(*) Les ressources des bassins de l'Autunois et de l'Allier sont cependant très considérables et se prêteraient sans difficulté à une extraction beaucoup plus intensive.

(**) Nous ferons cependant observer que les droits d'entrée sur les pétroles ne sont pas, à proprement parler, des tarifs de protection, mais de simples taxes fiscales, dont l'industrie des schistes bénéficie indirectement. Ce caractère leur assure une fixité relative; le Trésor ne paraît, en effet, pouvoir renoncer de longtemps à une source aussi importante de revenus, qui se chiffre annuellement à plus de 40 millions de francs. Les producteurs français semblent donc en droit d'espérer le maintien du *statu quo* pendant un assez long délai.

atténuée par des rectifications appropriées? Pourrait-on, en particulier, priver les huiles de schiste de la mauvaise odeur qui en constitue l'inconvénient principal? Les tentatives accomplies dans cette voie sont jusqu'à ce jour demeurées sans résultat; toute amélioration de ce genre exigerait d'ailleurs une série de traitements nouveaux, et serait ainsi une cause d'aggravation de dépenses, susceptibles de contre-balancer le bénéfice de l'opération.

Il serait enfin à désirer que tous ces efforts techniques fussent complétés, au point de vue commercial, par la conclusion d'une entente rationnelle entre les exploitants. Il ne s'agit pas ici de favoriser la création d'un monopole; la concurrence très âpre des pétroles américains et russes permet d'écarter toute crainte à ce sujet. L'industrie des pétroles est précisément l'une de celles où les différentes formes de l'organisation commerciale ont reçu le développement le plus complet : on peut espérer que les exploitants français, comprenant également la nécessité de s'unir, renonceront bientôt à un isolement stérile. Mais ici encore une réserve s'impose; il ne faudrait pas s'exagérer les résultats bienfaisants d'une entente dont l'effet sur les cours serait nécessairement assez réduit. Le producteur français, nous l'avons vu, n'est pas maître des prix : ceux-ci lui sont imposés par la concurrence étrangère et la nature spéciale des produits obtenus. La conclusion d'un pareil accord n'en aurait pas moins des conséquences appréciables, en assurant aux exploitants une latitude plus grande dans l'organisation des ventes ; l'avantage, si minime fût-il, ne serait nullement à négliger, au milieu des difficultés nombreuses de l'industrie du schiste ; il importerait de ne pas les aggraver en y ajoutant les obstacles de la concurrence intérieure.

ÉLIMINATION DU SOUFRE

DES

PRODUITS SIDÉRURGIQUES

Par M. LODIN, Ingénieur en Chef des Mines,
Professeur à l'École supérieure des Mines.

Les anciens métallurgistes savaient bien que le soufre exerçait, sur la qualité des fontes, des fers et des aciers, une influence défavorable, mais ils n'avaient sur ce point que des notions assez vagues, parce que le régime général de la sidérurgie à cette époque ne leur imposait pas une étude approfondie de la question. On employait alors, comme matières premières, du combustible végétal, sensiblement exempt de soufre, et des minerais de surface, désulfurés par l'action prolongée des agents atmosphériques. Il n'était pas nécessaire de prendre des précautions spéciales pour obtenir des produits dont la teneur en soufre fût pratiquement négligeable.

Lorsqu'on était obligé d'utiliser des minerais contenant quelques mouches de sulfures, on les purifiait soit par une exposition prolongée à l'air, soit par un grillage convenablement dirigé. Cette dernière formule est encore aujourd'hui d'usage courant en Suède ; son application systématique contribue à conserver aux produits sidérurgiques de ce pays la pureté exceptionnelle qui leur assure une plus-value importante.

La désulfuration préalable des minerais est réalisable moyennant quelques dépenses : celle du combustible ne l'est pas, dans la pratique industrielle du moins. La substitution du coke au charbon de bois dans les charges

du haut fourneau impliqua donc l'introduction dans cet appareil de quantités importantes de soufre dont l'influence se traduisit par une diminution de la qualité du produit.

L'infériorité des fontes au coke par rapport aux fontes au charbon de bois obtenues en allure similaire apparut immédiatement, mais les causes en restèrent longtemps obscures. Elles étaient multiples d'ailleurs : à l'influence du soufre venait souvent se joindre celle du phosphore, due à un choix moins rigoureux des minerais traités au haut fourneau. D'autre part, la nécessité de marcher à une allure plus chaude, pour assurer l'évacuation de laitiers moins fusibles, conduisait à produire des fontes plus chargées de silicium et par conséquent plus difficiles à affiner.

Enfin la substitution du puddlage à l'affinage au bas foyer et celle du laminage au martelage, coïncidant le plus souvent avec celle du combustible minéral au combustible végétal dans la production de la fonte, venaient encore compliquer la question et retarder la détermination exacte des causes qui avaient amené la diminution de qualité des divers produits sidérurgiques.

La première moitié du XIXe siècle a été à cet égard une période d'incertitude et de confusion ; au cours de la deuxième moitié, au contraire, les influences respectives du soufre, du phosphore, des scories restant mélangées avec le fer après affinage, ont été définies avec une précision suffisante pour permettre d'obtenir, avec le combustible minéral, des produits de qualité comparable à ceux que l'on obtient avec le combustible végétal.

En ce qui concerne la fabrication de la fonte, les premières indications précises sur les moyens à employer pour éliminer le soufre paraissent avoir été fournies par Berthier. Ce chimiste éminent avait constaté que certains laitiers, notamment ceux d'Hayange, contenaient une forte proportion de ce métalloïde. Il ajoutait (*Traité*

des Essais, 1re éd., 1834, t. II, p. 283) : « Il est indubitable que le soufre se trouve dans les laitiers d'Hayange combiné avec du calcium... Il en est probablement de même dans la plupart des autres laitiers sulfureux, mais il y a lieu de croire cependant que dans quelques-uns le soufre est combiné avec du manganèse métallique. »

Berthier avait cherché à contrôler par des essais de laboratoire les déductions qu'il avait tirées de ses analyses. C'est du moins ce qui semble résulter du passage suivant (*Traité des Essais*, 1re éd., t. II, p. 193) :

« A la faveur du charbon, la baryte et la chaux dé-
« composent le sulfure de fer en grande partie... La
« chaux décompose une quantité très notable de sulfure de
« fer quand elle se trouve avec la silice en proportion telle
« qu'elle puisse former un silicate (c'est-à-dire un proto-
« silicate, suivant la nomenclature de Berthier) ou même
« un composé qui se rapproche plus du silicate (proto-
« silicate) que du bisilicate. Ces considérations conduisent
« à une conséquence importante relativement au traite-
« ment des minerais de fer par le coke : comme ce com-
« bustible contient toujours des pyrites, on voit que, pour
« obtenir de la fonte qui contienne le moins possible
« de soufre, il convient de surcharger les laitiers de
« castine. »

La conclusion était fort juste ; elle présentait, au point de vue pratique, un intérêt considérable dont les sidérurgistes de cette époque ne semblent pas s'être rendu compte.

Berthier avait entrevu la possibilité de faire intervenir efficacement le manganèse dans la désulfuration des fontes, mais il n'avait pas insisté sur son emploi pour cet usage, comme il l'avait fait pour celui de la castine.

J. Percy s'occupa incidemment de la question, sans la faire avancer sensiblement. Il se borna en effet (*Metallurgy-Iron and Steel*, p. 512) à constater que les

laitiers manganésifères contenaient ordinairement une forte proportion de soufre.

Ce fut le capitaine Caron qui, en 1863, précisa le rôle du manganèse dans la désulfuration des fontes. Il constata qu'en fondant une fonte à 1,15 p. 100 de soufre avec 6 p. 100 de manganèse et en laissant reposer un certain temps la masse en fusion, on obtenait un produit ne tenant que 0,15 p. 100 de manganèse (*C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. LVI, p. 828). La conclusion de cette expérience était qu'il avait dû se former du sulfure de manganèse et que ce composé s'était dissous dans la scorie ou bien était monté à la surface du bain liquide en vertu de sa moindre densité.

A partir de cette époque, l'emploi d'additions manganésifères, combiné avec l'augmentation du dosage en castine, s'introduisit peu à peu dans la pratique des usines françaises où se développait la fabrication des fontes pures pour l'application du procédé Bessemer (Janoyer, *Ann. des Mines*, 7e série, t. III, p. 119). L'introduction des appareils en terre réfractaire pour le chauffage du vent vint, d'autre part, faciliter la désulfuration par les laitiers calcaires, en permettant d'augmenter la basicité de ces laitiers sans être arrêté dans cette voie par leur peu de fusibilité. Enfin, à une époque plus récente, l'emploi des mélangeurs a permis de pousser la désulfuration plus loin qu'on le faisait jusque-là, sans qu'il fût nécessaire de modifier la composition du laitier.

En pratique, le soufre contenu dans les charges du haut fourneau est éliminé couramment sous forme de sulfures de calcium et de manganèse : la prédominance attribuée, dans chaque cas particulier, à l'un ou l'autre de ces deux sulfures dépend surtout de considérations économiques.

Pour apprécier l'importance de l'élimination réalisée, il convient d'établir, avec le plus de précision pos-

sible, comment se fait la répartition du soufre entre les matières introduites dans le haut fourneau et entre les produits divers sortant de cet appareil. Sir Isaac Lowthian Bell semble avoir été le premier à entreprendre un pareil calcul. Pour un haut fourneau du district du Cleveland, il a donné les chiffres suivants (*Principles of the manufacture of iron and steel*, 1884, p. 357) :

Soufre introduit dans le haut fourneau (par tonne de fonte).

	Soufre	
	Poids absolu.	p. 100 du total.
2.400 kilogrammes de minerai calciné, tenant 0,01052 de soufre....................	25^{kg},25	56 ,7
600 kilogrammes de castine tenant 0,00059 de soufre..........................	0 ,35	0 ,8
1.200 kilogrammes de coke tenant 0,0158 de de soufre..........................	18 ,96	42 ,5
	44^{kg},56	100, 0

Soufre contenu dans les produits.

1.000 kilogrammes de fonte, tenant 0,00093 de soufre..........................	0^{kg},93	2 ,1
1.400 kilogrammes de laitier, tenant 0,0263 de soufre..........................	36 ,82	82 ,6
Gaz du gueulard et poussières entraînées (p. diff.)..........................	6 ,81	15 ,3
	44^{kg},56	100 ,0

Dans cet exemple, la répartition du soufre entre les divers éléments de la charge est réellement anormale; en général, la quantité de ce métalloïde apportée par le minerai est faible par rapport à celle apportée par le coke.

L'anomalie présentée par le cas étudié par S. L. Bell est d'autant plus singulière que le minerai traité avait dû subir un grillage avant d'être traité au haut fourneau.

Tout récemment (1904), M. H. Wedding a donné (*Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde*, t. III,

p. 310) une nouvelle évaluation de la répartition du soufre entre les divers produits du haut fourneau de Gleiwitz. Le poids total du soufre dans les charges était de 13^{kg},7 par tonne de fonte ; il se répartissait ainsi entre les produits :

	Soufre	
	Poids absolu.	p. 100 du total.
Fonte	0^{kg},6	4,4
Laitier	5 ,2	38,0
Gaz du gueulard et poussières	7 ,9	57,6
	13^{kg},7	100,0

Le mode de répartition indiqué par M. Wedding est si différent du précédent qu'il est de nature à soulever quelques doutes. Les poussières du gueulard n'ont pas, paraît-il, donné de soufre à l'analyse ; c'est un fait anormal, car ces poussières renferment ordinairement une quantité très appréciable de ce métalloïde. M. Wedding a déduit des chiffres ci-dessus (*ibid.*, p. 313) que les gaz du gueulard du haut fourneau de Gleiwitz devaient contenir 0,09 p. 100 d'acide sulfureux en volume et 0,19 p. 100 en poids. Les analyses assez nombreuses qui ont été faites sur ces gaz (*ibid.*, p. 312) n'indiquent cependant pas la présence de l'acide sulfureux, dont l'odeur caractéristique aurait dû appeler l'attention.

Les deux bilans précédents ont été calculés pour des hauts fourneaux alimentés au coke. Pour les hauts fourneaux alimentés au charbon de bois, les déterminations analogues sont moins nombreuses. On peut cependant en extraire quelques-unes d'une note publiée, en 1893, par M. Hörhager (*Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch*, t. XLI, p. 1). L'auteur n'a pas cherché à doser la proportion très faible de soufre que pouvait contenir le charbon consommé. Il indique les répartitions suivantes, entre les produits, pour diverses allures du fourneau :

1° *Allure de fonte grise* (tenant 2,97 p. 100 Si et 2,24 p. 100 Mn).

Soufre de la charge — 2.630 kilogrammes de		p. 100
lit de fusion à 0,00576 de soufre..........	15kg,3	100,0
Soufre des produits :		
1.000 kilogr. de fonte à 0,0003 de soufre..	0 ,3	2,0
840 kilogr. de laitier à 0,0154 de soufre..	12 ,9	84,3
Gaz du gueulard (p. diff.)...............	2 ,1	13,7
	15kg,3	100,0

2° *Allure de fonte de puddlage* (fonte tenant 0,31 p. 100 Si et 1,60 p. 100 Mn).

Soufre de la charge — 2.180 kilogrammes de		p. 100
lit de fusion à 0,0007 de soufre...........	1kg,525	100,0
Soufre des produits :		
1.000 kilogrammes de fonte à 0,0003 S...	0 ,30	19,7
380 kilogrammes laitier à 0,0032 S......	1 ,215	79,6
Gaz du gueulard (p. diff.)................	0 ,010	0,7
	1kg,525	100,0

La proportion de soufre contenue dans les poussières du gueulard a été évaluée par différence et sa détermination manque évidemment de précision. Dans le premier exemple, elle se rapproche beaucoup de la valeur obtenue par I. L. Bell; dans la deuxième, elle est vraisemblablement trop faible.

Tout récemment un bilan de répartition du soufre a établi, avec beaucoup plus de précision que les précédents, par MM. Wüst et Wolf [*Journal of the Iron and Steel Institute*, 1905, (I), p. 418]. Le haut fourneau de la région rhénane sur lequel ont été effectuées les déterminations servant de base à ce bilan traitait un mélange de limonite, de minerai oolithique de Lorraine et de scories de forge, avec un coke moyennement sulfureux. Des prises d'essai méthodiques ont été effectuées sur les matières premières, sur les gaz du gueulard, sur les poussières entraînées par ces gaz, sur la fonte et sur les laitiers; ces prises d'essai ont été analysées avec soin.

On a obtenu ainsi les chiffres ci-dessous, rapportés à la tonne de fonte produite :

Soufre dans les charges (par tonne de fonte).

		Poids absolu.		Poids relatif.
2.142	kilogrammes de minerai, à 0,00123 de S.	2kg,635		25,5
207,3	— de scories, à 0,00121 —	0 ,251		
345,6	— — à 0,00113 —	0 ,390	0,695	6,8
69,1	— — à 0,00078 —	0 ,054		
143	— de castine, à 0,00042 —	0 ,060		0,6
1.000	— de coke.. à 0,006899 —	6 ,899		67,1
		10kg,289		100,0

Soufre dans les produits.

			p. 100
1.000	kilogrammes de fonte à 0,00033.....	0kg,330	3,2
1.017	— de laitier à 0,00908.....	9 ,235	90,3
315,5	— de poussière à 0,00166.....	0 ,524	5,1
Gaz (4.382 mètres cubes)..................		0 ,149	1,4
		10kg,238	100,0

La répartition entre les divers produits ne diffère pas beaucoup de celle indiquée par I. L. Bell ; elle présente d'ailleurs de sérieuses garanties d'exactitude, car tous ses éléments ont été déterminés directement, et le total du soufre retrouvé dans les produits diffère peu de celui du soufre contenu dans les charges.

L'élément le plus intéressant, parmi ceux contenus dans le travail de MM. Wüst et Wolff, est la détermination directe du soufre contenu dans les gaz du gueulard. Ceux-ci présentaient la composition centésimale suivante (moyenne de 15 analyses, abstraction faite des éléments sulfureux) :

	CO^2	O	CO	H	CH^4	Az
En volume........	10,49	0,06	28,16	2,58	0,48	58,23
En poids.........	15,93	0,07	27,23	0,18	0,27	56,32

Il a été impossible de constater dans ces gaz la moindre trace d'hydrogène sulfuré, bien qu'on en eût fait passer lente-

ment une cinquantaine de litres à travers une solution d'acétate de cadmium. L'absorption par l'acide chlorhydrique bromé y a indiqué, au contraire, une proportion d'acide sulfureux correspondant à un poids de 0gr,0240 à 0gr,0358 de soufre par mètre cube, soit de 103 à 153 grammes par tonne de fonte produite.

Il faut remarquer que les expériences de MM. Wüst et Wolff ne prouvent pas que le soufre soit contenu dans les gaz à l'état de SO^2 plutôt qu'à l'état d'oxysulfure de carbone. Ce dernier composé peut se décomposer dans les condenseurs en donnant SO^2 et CS^2, qui se transformeraient tous les deux en acide sulfurique.

Les chiffres qui précèdent paraissent bien montrer que le soufre introduit dans le haut fourneau est éliminé principalement par l'intermédiaire du laitier, pourvu que la composition de celui-ci soit convenablement réglée.

Les poussières entraînent avec elles une proportion appréciable de soufre; mais, si on les repasse dans les charges suivantes, après agglomération, ainsi qu'il est rationnel de le faire, le soufre qu'elles renferment rentrera dans le roulement du fourneau.

Les gaz ne contiennent qu'une quantité insignifiante de soufre. On peut se demander s'il serait possible de les faire contribuer plus efficacement à son élimination ou du moins de modifier le rôle qu'ils sont susceptibles de jouer au point de vue de la fixation de ce métalloïde sur les divers éléments des charges. La question a été posée tout récemment, au cours des discussions provoquées par la communication de M. Gayley au sujet de l'influence de la dissociation du vent sur la marche des hauts fourneaux. Pour la résoudre, il convient de rechercher :

1° Comment le soufre est introduit dans le haut-fourneau ;

2° Quelle action peut être exercée sur le soufre par les gaz qui circulent à l'intérieur de l'appareil ;

3° Entre quelles limites il est possible de faire varier la composition du courant gazeux ;

4° Dans quelles conditions s'effectue la répartition du soufre entre les deux produits évacués du haut fourneau à l'état liquide, la fonte et le laitier.

Répartition du soufre entre les divers éléments des charges. — Les quantités de soufre apportées, par tonne de fonte, dans les charges du haut fourneau varient beaucoup suivant l'élément que l'on considère. La castine, par exemple, ne contient qu'une proportion négligeable de ce métalloïde.

Le minerai, élément prédominant comme poids, n'est pas en général celui qui fournit le plus de soufre. Il en est autrement dans deux des exemples cités ci-dessus, mais c'est là une anomalie qui semble devoir être attribuée à l'emploi de minerais carbonatés dont le grillage aurait été opéré dans des conditions défectueuses. Les minerais de cette catégorie contiennent fréquemment des sulfures métalliques qui exigent pour se décomposer une action oxydante prolongée suffisamment à haute température. Une simple calcination n'aurait pas le même effet que le grillage, car elle ne volatiliserait qu'une partie du soufre. Le grillage lui-même est parfois peu efficace, lorsque, par exemple, la gangue du minerai est calcaire et donne lieu à la formation du sulfate de chaux. Ce sel, une fois formé, ne se décompose qu'à une température impossible à obtenir dans un four de calcination ou de grillage.

De même que les minerais carbonatés, les magnétites renferment assez fréquemment de la pyrite de fer et de la chalkopyrite, plus rarement de la blende et de la galène. C'est principalement en vue d'éliminer le soufre apporté par ces minéraux accessoires qu'on fait subir couramment aux minerais magnétiques, en Scandinavie, un grillage très énergique, opéré au gaz de haut fourneau,

c'est-à-dire avec un combustible non sulfureux. L'élimination est sensiblement complète lorsque la température finale est suffisamment élevée.

Les autres minerais de fer sont en général peu sulfureux. Ceux de la couche grise de Lorraine, par exemple, base de l'alimentation des hauts fourneaux de l'Est de la France, ne renferment ordinairement que 0,02 p. 100 de soufre.

D'une manière générale, tous les minerais exploités au-dessus du niveau des eaux souterraines ou à une faible profondeur au-dessous de ce niveau sont exempts de soufre. Les sulfures qu'ils ont pu contenir à l'origine ont été oxydés et les sulfates dérivant de leur altération ont été dissous par les eaux atmosphériques.

Les minerais de profondeur contiennent parfois des sulfures, mais ils peuvent être désulfurés par grillage; en l'absence de la chaux, la formation de sulfates n'est pas à craindre dans cette opération, parce que ces sels se décomposent à des températures relativement modérées. Il résulte en effet des recherches de M. Bradford (*Trans. Am. Inst. of. Min. Eng.*, t. XXXIII, p. 50) que le sulfate ferreux est complètement décomposé à 590° et le sulfate cuivrique à 703°; de celles de M. O Hofman (*Bi-monthly Bull. Am. Instit. Min. Eng.*, 1905, p. 117 et suiv.), que le sulfate de zinc finit par se dissocier entièrement quand il est soumis pendant longtemps à une température de 739°. La décomposition du carbonate de fer exigeant une température de 800° environ, il ne doit pas rester de sulfates métalliques en proportion appréciable dans les minerais bien grillés.

Le seul sulfate que l'on rencontre parfois en quantité notable dans les minerais de fer est le sulfate de baryte. Il passe pour exercer une influence nuisible sur la qualité des fontes, et sa présence déprécie très sensiblement les minerais de fer. On peut se demander si une pareille dépréciation est bien justifiée. Le sulfate de baryte est

réduit par le carbone à haute température, avec formation de sulfure de baryum; ce dernier composé n'est pas susceptible d'être décomposé par le fer et doit, par suite, être évacué en nature, avec les laitiers. La même observation s'appliquerait au sulfate de chaux et au sulfate de strontiane, mais ces derniers corps ne se rencontrent qu'exceptionnellement dans les minerais de fer.

État du soufre dans le coke. — En général, c'est le coke qui apporte la plus grande partie du soufre contenu dans les charges de haut fourneau.

Le soufre est un élément essentiel de la constitution des combustibles minéraux; il s'y rencontre d'une manière constante et en proportions souvent considérables. La teneur des houilles en soufre est rarement inférieure à un demi-centième; elle atteint fréquemment 3 à 4 p. 100. Elle peut dépasser 15 p. 100 dans certains combustibles, notamment dans ceux qui, bien que de formation relativement récente, possèdent, comme les houilles, la propriété de s'agglomérer à chaud et qui, pour ce motif, sont désignés sous le nom de lignites gras. Nous avons trouvé, par exemple, 15 p. 100 de soufre dans un échantillon d'un combustible de cette catégorie provenant de la région de Manosque (Basses-Alpes); on en a rencontré 17 p. 100 dans les lignites gras de Monte Promina (Dalmatie).

Une proportion de soufre aussi considérable constitue une difficulté sérieuse pour l'utilisation d'un combustible minéral; les teneurs de 2 à 3 p. 100, fréquentes dans les houilles, sont déjà gênantes en sidérurgie.

Dans certains cas on peut éliminer une partie du soufre en lavant la houille menue de manière à en séparer la pyrite de fer. L'épuration ainsi réalisée est toujours incomplète; dans la plupart des cas, elle est peu im-

portante. Ce n'est donc pas sous forme de pyrite de fer que le soufre se trouve normalement dans les combustibles minéraux.

D'autres considérations conduisent à la même conclusion.

Divers auteurs, notamment Muck (*Stahl und Eisen*, 1886, p. 468), ont montré que la perte en soufre, au cours de la carbonisation, est toujours inférieure à celle correspondant à la transformation de FeS^2 en Fe^7S^8 ou en un autre sulfure de composition voisine de FeS.

Dès 1883 nous avons établi (*Ann. des Mines*, 8e série, t. III, p. 228 et suiv.) que le soufre contenu, en proportion considérable, dans certains combustibles tertiaires de l'Istrie et de la Dalmatie doit s'y trouver à l'état de combinaison organique. Un échantillon de Britof, par exemple, renfermant 9,80 p. 100 de soufre, nous a donné seulement 2,10 p. 100 de cendres contenant 1,16 p. 100 de silice, 0,38 p. 100 de carbonate de chaux et 0,10 p. 100 de magnésie, et 0,20 p. 100 de fer. Ce dernier chiffre correspond, au maximum, à 0,34 p. 100 de soufre à l'état de pyrite; la chaux aurait pu fixer 0,12 p. 100 de soufre à l'état de sulfate, mais c'est là une hypothèse fort peu vraisemblable. La presque totalité du soufre devait donc être, soit libre, soit à l'état de combinaison organique. Dans le premier cas, il aurait été extrait du charbon, préalablement porphyrisé par l'action dissolvante du sulfure de carbone; or l'expérience a montré que ce traitement ne donnait aucun résultat. Il fallait donc admettre la deuxième hypothèse, qui concordait d'ailleurs avec diverses observations antérieures.

Dans son étude sur le bitume de Trinidad, M. Cumenge a montré (*Ann. des Mines*, 8e série, t. II, p. 179) que les 10 p. 100 de soufre que contient normalement cette substance s'y trouvent à l'état de combinaison organique.

D'autre part, M. Jugfleisch a constaté que le succin de la Baltique contient en moyenne 3 p. 100 de soufre, en même temps qu'une proportion de cendres réellement négligeable.

Aujourd'hui il est hors de doute que la plus grande partie du soufre contenu dans les combustibles minéraux s'y trouve engagé dans une combinaison organique assez stable pour ne se dissocier que fort incomplètement au cours de la carbonisation. En fait, la proportion de soufre contenue dans le coke diffère peu de celle renfermée dans la houille qui a servi à le fabriquer : la quantité de soufre éliminée par volatilisation correspond donc approximativement au déchet de carbonisation.

L'étude directe de la composition du coke permet, comme celle de la composition de la houille, de démontrer que la plus grande partie du soufre ne s'y trouve pas à l'état de sulfure de fer ou de sulfure de calcium. D'après MM. Wüst et Wolff [*Journal of the Iron and Steel Inst.*, 1905, (I), p. 408], il résulte de la discussion des analyses de coke publiées antérieurement, notamment de celles dues à Bradbury, Muck et Blum, que la fraction du soufre contenu dans ce combustible à l'état de combinaison organique varie entre 66 et 92 p. 100 du total. Dans un cas particulier étudié par MM. Wüst et Wolff, la teneur en soufre était de 1,406 p. 100 ; sur ce total, 0,116 p. 100 ont pu être éliminés par ébullition prolongée avec un acide ; 0,092 étaient à l'état de sulfate ; le reste, soit 1,198 p. 100 ou 0,85 de la teneur totale, était à l'état de combinaison organique.

La quantité absolue de soufre retenue dans le coke sous cette forme peut être beaucoup plus considérable que dans l'exemple ci-dessus. Un échantillon de coke fabriqué en grand à Skofle, près Trieste, avec les combustibles tertiaires mentionnés ci-dessus, contenait 11,81 p. 100 de soufre avec 8,30 p. 100 de cendres.

Attaqué par l'acide chlorhydrique, il ne donnait lieu qu'à un dégagement insignifiant d'hydrogène sulfuré.

La température de carbonisation en grand peut être évaluée à 900° environ. La combinaison organique dans laquelle le soufre est engagé doit donc être stable et peu volatile à cette température. On ne possède aucune donnée sur sa nature, et jusqu'à ces derniers temps on n'avait pas cherché à préciser dans quelles conditions le soufre du coke pouvait passer à l'état gazeux.

Volatilisation du soufre du coke sous l'action d'un gaz inerte. — L'étude de ce phénomène présente cependant un grand intérêt pour la théorie de l'élimination du soufre au haut fourneau, étant donné que c'est le coke qui apporte la plus grande partie de ce métalloïde. Elle a été entreprise par MM. Wüst et Wolff (*loc. cit.*, p. 413), qui ont d'abord cherché à se rendre compte de la volatilisation du soufre, sous l'influence de la chaleur seule, contenu dans le coke. A cet effet, ils ont fait passer un courant d'azote, bien desséché et privé d'oxygène, sur du coke placé dans des nacelles à l'intérieur d'un tube de porcelaine et chauffé à des températures croissantes; les gaz sortant du tube traversaient deux condenseurs contenant une solution alcoolique de soude.

MM. Wüst et Wolff ont constaté que, jusqu'à la température de 900°, le coke ne changeait pas d'aspect, mais qu'il perdait progressivement une faible partie de son poids (2,83 p. 100 à 900°) et une fraction de son soufre total s'élevant à 6,75 p. 100 à la même température. En chauffant pendant le même temps à 1.000°, on obtient une perte de poids de 4,50 p. 100 et une élimination relative du soufre s'élevant à 17,35 p. 100; en même temps on constatait que la solution alcoolique de soude contenue dans le premier condenseur prenait une coloration jaune. Cette coloration n'était pas due à l'absorption de

bisulfure de carbone, car la recherche de ce composé a donné un résultat négatif ; elle correspondait cependant à une absorption de soufre équivalente à la quantité de ce métalloïde perdue par le coke. MM. Wüst et Wolff ne donnent aucune indication sur la nature du composé sulfuré qui a dû se volatiliser au cours du chauffage et se décomposer ensuite en traversant la solution de soude.

L'ensemble des phénomènes observés s'explique d'une manière assez satisfaisante, si l'on admet que le coke sur lequel ont porté les expériences de MM. Wüst et Wolff eût été porté préalablement à une température de 900° environ au cours de la carbonisation. Chauffé à une température inférieure, il ne perdait qu'une petite quantité d'hydrocarbures, avec entraînement d'un peu de soufre à l'état de combinaison volatile. Une fois la température de cuisson dépassée, les phénomènes de volatilisation, insignifiants jusque-là, s'accentuaient rapidement. Si le chauffage avait été poussé jusque vers 1.500 à 1.600°, l'élimination du soufre et de l'hydrogène aurait été à peu près complète. Les difficultés pratiques que présente un chauffage en tubes à une température aussi élevée ont empêché MM. Wüst et Wolff de dépasser 1.000° au cours de leurs expériences.

Désulfuration préalable du coke. — Pour obtenir des fontes aussi peu sulfureuses que possible, il serait intéressant de réduire au minimum la proportion de soufre contenue dans le coke consommé au haut fourneau. Un grand nombre de formules ont été proposées à cet effet ; aucune n'a abouti à un résultat pratique. La plupart de ces formules étaient fondées sur une conception théorique inexacte, la présence du soufre à l'état de pyrite dans la houille et de protosulfure de fer dans le coke. Dans le même ordre d'idées, on a proposé soit de faire passer de la vapeur d'eau ou même de l'oxygène à travers le coke

incandescent, soit de traiter ce combustible, après extinction, par l'acide chlorhydrique étendu. D'autres formules consistant à mélanger intimement diverses matières, telles que de la chaux, du carbonate de soude ou de l'oxyde de manganèse, avec la houille avant de lui faire subir la carbonisation, avaient pour objet non pas de provoquer le dégagement du soufre à l'état de composé gazeux, mais bien de faciliter son élimination, au cours du traitement au haut fourneau, par dissolution dans le laitier. Nous avons indiqué plus haut que, d'après des essais de laboratoire, le dégagement d'acide sulfureux est insignifiant au cours de l'action de l'acide chlorhydrique sur le coke ; cette formule d'épuration n'a pas mieux réussi en grand (Alfr. Philippart, *Rev. univ.*, 1re série, t. XXVIII, p. 279).

Les procédés de désulfuration fondés sur l'action soit de la vapeur d'eau, soit de l'air, sur le coke chauffé au rouge, devaient l'un et l'autre donner lieu à une combustion partielle du carbone. M. Alfr. Philippart (*loc. cit.*, p. 277) a cependant cru établir que cet inconvénient ne se manifestait pas avec la vapeur d'eau; des expériences postérieures ont établi l'inexactitude de cette assertion. L'élimination du soufre ainsi obtenue était fort variable; dans trois expériences faites par M. Philippart, elle avait été de 42 p. 100, 31 p. 100 et 22 p. 100 de la teneur initiale.

Le même expérimentateur avait, d'autre part, obtenu des éliminations de 50 p. 100, 37,5 p. 100 et 7,5 p. 100 du soufre total en grillant du coke finement pulvérisé à une température inférieure au rouge sombre, sans combustion appréciable du carbone, affirmait-il. Mais il faut remarquer que les teneurs initiales en soufre atteignaient, dans les trois cas ci-dessus, les chiffres de 4,87 p. 100, 1,975 p. 100 et 0,60 p. 100 : les taux élevés d'élimination n'ont donc été obtenus qu'avec des teneurs en soufre nota-

blement supérieures à la moyenne et dans des conditions d'expérimentation s'écartant beaucoup de celles de la pratique. Si l'on faisait passer de l'air à travers une masse importante de coke chauffée à 400°, la température de cette masse s'élèverait assez rapidement pour aboutir bien vite à une incinération complète.

Il aurait été plus facile de régler la désulfuration sous l'action de la vapeur d'eau, l'action de ce corps sur le carbone étant un phénomène endothermique, mais l'application de la formule aurait présenté de telles difficultés pratiques qu'on ne l'a jamais expérimentée en grand. Au laboratoire, elle a été étudiée récemment par MM. Wüst et Wolff, entre les températures de 500° et de 1.000° [*J. of the Iron and Steel Inst.*, 1905, (I), p. 411]. Les résultats constatés ont été les suivants au cours du traitement d'un coke tenant 1,406 p. 100 de soufre :

Température	Perte sur le poids initial du coke p. 100	Élimination relative du soufre à l'état d'hydrogène sulfuré p. 100
500°	2,14	12,84
600°	2,94	13,27
800°	16,72	36,83
900°	70,88	31,52
1.000°	89,98	54,84

La détermination du soufre éliminé à l'état d'hydrogène sulfuré a été effectuée directement, au moyen d'une solution d'acétate de cadmium. MM. Wüst et Wolff font allusion à la possibilité d'une élimination du soufre à l'état de SO^2 ou même de SO^3, mais ils n'attachent pas beaucoup d'importance à cette hypothèse, car ils ajoutent que, dans les conditions de leurs expériences, le soufre a plus de tendance à former de l'hydrogène sulfuré qu'à se combiner avec l'oxygène.

Leurs observations montrent que, conformément aux indications antérieures de M. A. Philippart, on peut éliminer, au-dessous du rouge sombre, une proportion

appréciable de soufre (10 à 12 p. 100), tout en limitant beaucoup la combustion du carbone. Mais elles montrent en même temps : 1° que l'épuration ainsi obtenue est faible et trop difficile à réaliser pour présenter un intérêt pratique ; 2° que l'oxydation du carbone s'accélère beaucoup plus rapidement que celle du soufre quand la température s'élève au-dessus de 600°.

L'apparence du coke n'avait pas changé jusqu'à cette température ; à partir de 800°, elle se modifia très sensiblement; les fragments parurent se souder et leurs arêtes prirent une teinte blanchâtre. A 1.000°, l'incinération était sensiblement complète, alors que la proportion relative du soufre éliminée à l'état de H^2S dépassait à peine la moitié de la teneur primitive. Il s'était peut-être fait une élimination complémentaire sous forme de SO^2 ou de SO^3, en dehors de celle à l'état de H^2S; mais MM. Wüst et Wolff n'en font pas mention.

L'élimination du soufre sous l'action de la vapeur d'eau s'effectuant principalement sous forme d'hydrogène sulfuré, il était intéressant d'étudier l'action de l'hydrogène dans les mêmes conditions. C'est ce que MM. Wüst et Wolff ont entrepris, en prenant toutes les précautions nécessaires pour éliminer préalablement l'oxygène et la vapeur d'eau et en faisant passer les gaz, après réaction, à travers deux condenseurs remplis d'une solution d'acétate de cadmium. Ils ont constaté que la réaction commençait vers 480° et se manifestait par un trouble dans les condenseurs : la température continuant à s'élever, elle augmentait d'intensité, rapidement d'abord, puis plus lentement à partir de 900°, comme le montrent les chiffres ci-dessous :

Température	Perte de poids du coke	Élimination relative du soufre
500°	1,56 p. 100	7,59 p. 100
600°	1,82	22,99
800°	2,49	41,87
900°	5,01	45,77
1.000°	10,06	51,17

Le ralentissement de l'action au-dessus de 900° peut être attribué à l'accroissement de la tension de dissociation de l'hydrogène sulfuré, cette tension étant déjà très sensible (7 p. 100 environ) au point d'ébullition du soufre.

Jusqu'à 800°, la perte de poids subie par le coke est sensiblement la même que dans un courant d'azote; elle est à peu près double aux températures supérieures. Cette constatation vient confirmer l'estimation que nous avons faite antérieurement de la température de cuisson du coke traité ; dès qu'on dépasse cette température, comprise entre 800 et 900°, l'action de l'hydrogène facilite très sensiblement le dégagement d'hydrocarbures volatils.

Action des dérivés oxygénés du carbone. — Pour élucider les conditions dans lesquelles le soufre se sépare du coke à l'intérieur du haut fourneau, il restait à étudier l'action de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, en dehors de toute intervention de l'oxygène ou de la vapeur d'eau. MM. Wüst et Wolff ont entrepris, à cet effet, deux séries d'expériences en employant cette fois, pour absorber les composés gazeux du soufre, des condenseurs remplis d'une solution de potasse caustique additionnée de brome.

L'action de l'oxyde de carbone leur a donné les résultats suivants :

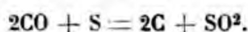
Température	Perte de poids du coke p. 100	Teneur en soufre dans le résidu p. 100 du poids initial	Élimination relative du soufre p. 100 de la teneur initiale
500°	1,49	1,226	12,80
600°	1,69	1,171	16,89
800°	2,20	0,975	30,80
900°	2,35	0,879	37,61
1.000°	3,06	0,869	38,32

Étant donné que la teneur initiale en soufre était de 1,406 p. 100, les chiffres de la deuxième colonne concordent exactement avec ceux de la troisième : on doit en conclure que l'une ou l'autre de ces deux séries de chiffres a été calculée par différence. La perte de poids du coke, jusqu'à 800°, est sensiblement la même dans l'oxyde de carbone que dans l'azote; à 900° et à 1.000°, elle est un peu moindre. A ces températures élevées, elle est nettement inférieure à celle observée avec l'hydrogène.

L'élimination du soufre, sous l'influence de l'oxyde de carbone, est, jusqu'à 800°, peu différente de ce qu'elle aurait été sous l'action de l'hydrogène; aux températures supérieures, surtout au-dessus de 900°, elle se ralentit, comme avec l'hydrogène, mais d'une manière encore plus accentuée.

La volatilisation du soufre, sous l'influence de CO, s'effectue probablement à l'état d'oxysulfure de carbone. On sait, en effet, que ce composé se forme au rouge par réaction de l'oxyde de carbone en excès sur la vapeur de soufre (C. Than, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1867, t. V, suppl., p. 236), mais qu'il tend, au contraire, à se dissocier à une température plus élevée. Cette dernière propriété peut expliquer la réduction du taux d'élimination du soufre, sous l'action du CO, au-dessus de 900°. L'oxysulfure de carbone, une fois formé, est absorbé à son passage à travers une solution de potasse bromée, en donnant du sulfate et du carbonate de potasse. MM. Wüst et Wolff ont constaté qu'il y avait eu une fixation appréciable d'acide carbonique dans les condenseurs ; cette observation n'est pas cependant une preuve décisive de la production d'oxysulfure de carbone, parce que la zone des températures auxquelles ils ont opéré coïncide, en grande partie du moins, avec celle où se produit le dédoublement de l'oxyde de carbone en carbone et acide carbonique

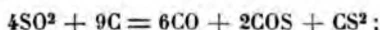
Ils ont constaté que ce dédoublement se manifestait par un dépôt de carbone dont l'importance augmentait jusqu'aux températures les plus élevées atteintes au cours de leurs expériences, c'est-à-dire jusque vers 1.000° environ. C'est là une anomalie qu'ils ont cherché à expliquer en admettant qu'à haute température le soufre décomposait l'oxyde de carbone avec séparation de carbone :



$$2CO + S = 2C + SO^2.$$

La réaction n'aurait théoriquement rien d'impossible si l'on se rapportait aux coefficients thermochimiques ; ceux-ci conduiraient, en effet, à admettre qu'elle donnerait lieu à un dégagement de 10c,4 par molécule. Mais il semble résulter des expériences antérieures qu'elle ne se produit pas en réalité.

D'après M. Berthelot (*Bull. Soc. Chim.*, t. XL, 1883, p. 363), la réaction de l'acide sulfureux sur le carbone, au rouge, serait la suivante :



$$4SO^2 + 9C = 6CO + 2COS + CS^2 ;$$

elle commencerait par une réduction pure et simple :



$$SO^2 + C = CO^2 + S ;$$

puis le soufre isolé donnerait du sulfure et de l'oxysulfure de carbone.

Nous rappellerons en outre que l'on a, à plusieurs reprises, obtenu industriellement du soufre en faisant passer sur du charbon incandescent de l'acide sulfureux mélangé d'une certaine quantité d'air et que ce mode de transformation des gaz de grillage n'a été abandonné que pour des raisons d'ordre économique.

L'explication donnée par MM. Wüst et Wolff de la persistance anormale jusqu'à 1.000° du phénomène de dédoublement de l'oxyde de carbone en $CO^2 + CO$ est donc peu vraisemblable.

L'acide carbonique, privé d'oxygène libre et de vapeur d'eau, paraît agir simultanément sur le carbone et sur le soufre, mais plus activement d'abord sur le deuxième de ces éléments, jusque vers 800° du moins. Au delà de cette température, l'oxydation du carbone fixe s'accélère rapidement ; il semble résulter des chiffres de MM. Wüst et Wolff (*loc. cit.*, p. 416) qu'au delà de 600° la combustion de l'un et l'autre de ces deux corps se développerait sensiblement avec la même vitesse. Les chiffres sont les suivants :

Température	Perte relative en poids p. 100 du coke	Soufre transformé en SO^2 p. 100 du poids du coke	p. 100 du soufre total	Soufre restant dans le coke p. 100 du poids initial du coke	Soufre volatilisé p. 100 du soufre total
500°	0,98	0,101	7,11	1,315	6,47
600°	1,08	0,144	10,25	1,289	8,32
800°	3,56	0,175	12,45	1,181	16,00
900°	14,54	0,190	13,52	1,138	25,46
1.000°	51,71	0,257	18,29	0,830	59,24

Aux températures relativement basses, le soufre s'élimine exclusivement à l'état d'acide sulfureux ; aux températures élevées, au contraire, la proportion éliminée sous cette forme n'est qu'une fraction relativement faible du poids total volatilisé, moins d'un tiers de ce poids à 1.000°. MM. Wüst et Wolff expliquent cet écart considérable par une formation relativement active, à haute température, d'anhydride sulfurique, qui ne serait pas arrêté par les condenseurs remplis d'acide chlorhydrique bromé ou d'une solution de permanganate de potasse, dont ces expérimentateurs avaient fait usage dans le cas actuel.

Ils appuient leur opinion sur une semblable imperfection de condensation observée par eux, dans des conditions d'absorption analogues, au cours d'une autre série d'expériences sur la volatilisation du soufre par combustion pure et simple du coke dans l'oxygène.

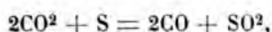
Il est impossible d'admettre, comme le proposent

MM. Wüst et Wolff, que la proportion d'anhydride sulfurique formée au cours de l'oxydation du soufre augmente quand la température s'élève. On savait depuis longtemps que ce corps possède au rouge vif une tension de dissociation considérable; la valeur de cette tension a été déterminée récemment par M. A. Kneitsch (*Ber. des Deutsch. Chem. Ges.*, 28 déc. 1901). La valeur limite de la fraction dissociée est de 10 p. 100 environ à 300°; elle s'abaisse progressivement à 1 p. 100 (minimum) vers 450°, puis prend des valeurs croissantes qui sont de 5 p. 100 vers 500°, de 20 p. 100 vers 600°, de 42 p. 100 vers 700°, de 65 p. 100 vers 800° et de 85 p. 100 vers 900°. Vers 1.000°, la dissociation de SO^3 est sensiblement complète.

L'augmentation de la tension de l'oxygène peut modifier les chiffres ci-dessus ; mais l'influence du carbone solide et de l'oxyde de carbone, fourni par la décomposition de CO^2 sous l'action du carbone ou du soufre, intervient en sens contraire.

On doit donc, semble-t-il, écarter absolument l'hypothèse de la formation d'anhydride sulfurique et chercher une autre explication des phénomènes observés.

L'oxydation du soufre par l'acide carbonique suivant la réaction :



$$2CO^2 + S = 2CO + SO^2,$$

ne semble pas devoir se produire à basse température, car elle absorbe 55c,6 par molécule de soufre. M. Berthelot a constaté (*Bull. Soc. Chim.*, t. XL, 1883, p. 363) qu'elle ne se manifestait pas à la température de 445°, mais qu'elle devenait appréciable lorsqu'on faisait passer dans un tube chauffé au rouge un mélange d'acide carbonique et de vapeur de soufre. Le gaz obtenu tenait 2 p. 100 environ (en volume) d'oxysulfure de carbone, 1 p. 100 d'oxyde de carbone et 0,5 p. 100 d'acide sulfureux, le reste étant de l'acide carbonique non décomposé. En présence d'un excès

de carbone, comme dans le cas actuel, la formation d'oxyde de carbone serait certainement plus active ; celle d'acide sulfureux le serait moins. D'autre part, la proportion plus importante de l'oxyde de carbone dans le mélange gazeux atténuerait la dissociation de l'oxysulfure de carbone. C'est donc à la formation de ce dernier composé que nous attribuerions la divergence constatée par MM. Wüst et Wolff entre l'élimination totale du soufre et celle constatée à l'état d'acide sulfureux.

Action d'un mélange gazeux de composition analogue à celle des gaz du gueulard. — Au cours de la descente des charges dans le haut fourneau, le coke est soumis à l'action d'un courant gazeux composé d'azote, d'oxyde de carbone, d'acide carbonique et d'hydrogène. La proportion de ce dernier gaz varie peu d'un point à l'autre du fourneau ; au contraire, le rapport $\frac{CO^2}{CO}$, sensiblement nul à une hauteur d'un mètre environ au-dessus des tuyères, va en augmentant depuis ce niveau jusqu'au gueulard, en même temps que la proportion relative d'azote diminue. L'influence exercée sur la volatilisation du soufre par un courant gazeux de composition aussi variable est difficile à apprécier exactement. Les seules données expérimentales que l'on possède à ce sujet sont encore celles fournies par MM. Wüst et Wolff, qui ont fait agir à une température de 1.000° à 1.050°, sur du coke présentant la même composition que précédemment, un mélange gazeux préparé de manière à représenter aussi exactement que possible la composition des gaz sortant du gueulard du haut fourneau pour lequel ils voulaient établir le bilan du soufre. Le mélange employé contenait (en volumes) :

Az	CO	CO^2	H
56	28	13,5	2,5

La fraction du soufre total du coke volatilisée sous

l'action d'un pareil mélange, agissant pendant cinq heures, a varié, d'une expérience à l'autre, de 31 à 61 p. 100 de la teneur totale. En supposant que les divers gaz faisant partie du mélange aient exercé sur le soufre, indépendamment les uns des autres, leur action individuelle, l'élimination de ce métalloïde aurait dû être de 30 p. 100 environ de la teneur initiale, si le chauffage avait été opéré à 1000°.

En réalité, l'élimination moyenne a été sensiblement plus élevée. La différence tient en partie à ce que le chauffage a été opéré à une température supérieure à 1.000°, en partie à ce que le chauffage a été un peu plus prolongé que dans les essais précédents. En tenant compte de ces diverses influences, on est conduit à admettre que le mélange des divers gaz élémentaires accentue leur action sur la volatilisation du soufre.

Mais il convient de remarquer que la composition du mélange employé, semblable à celle du gaz du gueulard d'un haut fourneau, ne représente nullement celle du courant gazeux dans la région de la cuve où la température est comprise entre 1.000° et 1.050°, comme dans les expériences de MM. Wüst et Wolff. La composition réelle du courant gazeux, dans cette zone du haut fourneau, est certainement beaucoup moins riche en acide carbonique; or ce gaz représente dans le mélange l'élément oxydant qui attaque le carbone et facilite ainsi la volatilisation du soufre.

La différence entre les conditions expérimentales indiquées ci-dessus et les conditions réelles se manifeste, d'ailleurs, par une exagération de la perte de poids du coke. Cette perte a varié de 20,97 à 30,43 p. 100 au cours des expériences, alors que dans les hauts fourneaux la fraction du poids initial brûlée autrement que par le vent atteint rarement 20 p. 100 et s'abaisse souvent à 10 p. 100.

En somme, on peut admettre que la fraction du soufre total du coke qui passe à l'état gazeux dans la cuve ou dans les étalages du haut fourneau est certainement inférieure à la moitié du total et que le reste brûle rapidement dans l'ouvrage, en même temps que la plus grande partie du carbone solide.

La combustion du carbone sous l'action du vent s'effectue d'abord à l'état d'acide carbonique dans une zone très restreinte, située en face de l'œil de chaque tuyère, puis ce gaz, en contact avec du carbone à très haute température, passe rapidement à l'état d'oxyde de carbone. Quand le vent est très chaud, il n'existe plus d'oxygène libre à une hauteur de 0m,60 au plus au-dessus des tuyères, ni d'acide carbonique à une hauteur de 1 mètre environ. On n'a pas de données aussi précises au sujet de la combustion du soufre qui descend, avec la plus grande partie du carbone, jusqu'à la zone des tuyères. On doit supposer par analogie que ce métalloïde passe d'abord à l'état d'acide sulfureux, dans la zone où il existe de l'oxygène libre, et qu'il est ramené ensuite, sous l'action du carbone, en grand excès et très chaud, soit à l'état libre et gazeux, soit à l'état d'oxysulfure ou de bisulfure de carbone, d'après la réaction indiquée par M. Berthelot (*Bull. Soc. Chim.*, 2e série, t. XL, p. 303). Le développement de cette réaction, à une température supérieure à 1.500°, doit être limité par la tension de dissociation du bisulfure et de l'oxysulfure de carbone. Il importe peu, d'ailleurs, de savoir quels sont les produits obtenus effectivement, car le sulfure ou l'oxysulfure de carbone réagiront sur la fonte et le laitier tout aussi facilement que le soufre libre.

Réactions des gaz du haut fourneau sur le soufre des charges. — Avant d'étudier complètement cette dernière série de phénomènes, il convient de se rendre compte,

autant que possible, des transformations subies, à l'intérieur du haut fourneau, par le soufre contenu dans les divers éléments des charges et, à cet effet, de rappeler d'abord le mode de développement des réactions à l'intérieur de l'appareil.

Les éléments solides chargés au gueulard descendent et s'échauffent progressivement au contact du courant gazeux ascendant. Le coke reste pour la plus grande partie à l'état solide jusqu'au moment où il arrive dans l'ouvrage; la discussion des chiffres caractérisant la marche d'un grand nombre de hauts fourneaux permet d'établir que la fraction brûlée par le vent varie entre 80 et 90 p. 100 du poids initial. La différence correspond en partie à une combustion anticipée dans la cuve sous l'influence de l'acide carbonique, en partie à une réduction directe du fer, du manganèse, du phosphore et du silicium passant dans la fonte.

Le minerai perd d'abord l'humidité et les matières volatiles qu'il peut contenir; il subit ensuite, sous l'action du courant gazeux, une réduction qui est plus ou moins active, suivant sa composition et sa structure. Les minerais facilement réductibles, tels que les carbonates grillés, les limonites et même certaines hématites très poreuses, peuvent perdre la presque totalité de leur oxygène dans la cuve, avant de subir la fusion. D'autres, tels que les magnétites ou certains oligistes compacts, ne se réduisent que partiellement sous l'action de l'oxyde de carbone. D'autres enfin, tels que les scories de forge, ne subissent aucune réduction appréciable jusqu'au moment où ils entrent en fusion et se trouvent mis en contact à cet état avec le carbone solide qui les réduit avec formation d'oxyde de carbone. Cette dernière réaction est la seule qui permette la réduction du silicium, du phosphore et du manganèse, celui-ci ne pouvant être réduit préalablement par les gaz au-dessous de l'état de MnO.

Le calcaire ne commence à perdre son acide carbonique que vers 650° environ, car le milieu gazeux qui l'entoure contient une proportion de ce gaz correspondant à une tension d'un dixième d'atmosphère environ; sa décomposition n'est complète qu'au-dessus de 900°.

La chaux, une fois isolée, absorbe les composés sulfurés gazeux en donnant avec eux du sulfure de calcium; elle ne subit pas d'autre réaction chimique jusqu'au moment où elle se combine avec la silice, l'alumine, la magnésie et les oxydes non réduits de fer et de manganèse pour former un laitier qui ruisselle à travers les fragments de combustible et va se réunir dans le creuset. Accumulé à l'état liquide dans cette partie du haut fourneau, il y subit l'action réductrice des fragments de coke qui, refoulés par le poids des charges, plongent dans le bain liquide jusqu'à la sole. L'intensité de l'action réductrice ainsi exercée sur le laitier est limitée par la vitesse de propagation de la chaleur dans le sens descendant, à travers les couches supérieures du bain liquide.

Jusqu'au moment où les éléments de la charge, autres que le combustible, auront atteint une température de 650° environ, le calcaire ne subira aucune modification appréciable. Le minerai commencera, au contraire, à perdre une partie de son soufre, soit par dissociation partielle du sulfure de fer, soit par décomposition des sulfates métalliques, s'il en renferme. Ces sels ne semblent pas être ramenés, dans de pareilles conditions, à l'état de sulfures. M. O. Hofman a établi, en effet (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, 1905, p. 138), que le sulfate de zinc chauffé avec du charbon se décompose complètement à 528°, en dégageant de l'acide sulfureux et en laissant un résidu d'oxyde de zinc où il ne reste qu'une proportion de soufre insignifiante. Les sulfates de fer et de cuivre, décomposables à une température moins élevée que le sulfate de zinc, donneraient sans doute la même réaction.

On doit remarquer que l'intervention du charbon abaisse considérablement la température de décomposition du sulfate de zinc, qui autrement ne se produirait qu'à 739°, et encore avec une grande lenteur. Il en serait sans doute de même des sulfates de fer et de cuivre, qui, à l'état isolé, se décomposent à 590° et 703°; de toute manière, la décomposition du premier de ces sels, le seul qui puisse se rencontrer en proportion appréciable dans les charges des hauts fourneaux, s'effectue certainement à une température inférieure à celle à laquelle commence la dissociation de la castine ; l'acide sulfureux, produit de la décomposition, ne sera donc pas absorbé par de la chaux libre. Il est difficile de savoir si l'acide sulfureux provenant de la décomposition des sulfates métalliques restera stable dans le milieu, très réducteur, où il se dégage, ou réagira sur l'oxyde de carbone et le carbone pour donner soit du soufre, soit de l'oxysulfure de carbone. L'hypothèse de la formation d'hydrogène sulfuré paraît devoir être exclue d'après les recherches de MM. Wüst et Wolff.

Les sulfates de chaux ou de baryte, s'il en existe, se décomposeront entre 1.200 et 1.500°, c'est-à-dire dans les étalages et dans l'ouvrage, en donnant des sulfures de calcium et de baryum qui passeront directement dans le laitier.

On sait aujourd'hui, par les recherches de MM. Wüst et Wolff, quelle est, jusqu'à la température de 1.000°, l'action exercée, sur le soufre contenu dans le coke, par les divers gaz qui peuvent se trouver à l'intérieur du haut fourneau ; mais on n'a pas de données aussi précises sur l'action que peuvent exercer ces gaz sur les sulfures contenus dans les charges.

Depuis une vingtaine d'années, on utilise au point de vue analytique, pour le dosage du soufre contenu dans les produits sidérurgiques, la réaction développée au rouge très vif par un mélange d'hydrogène et d'acide carbonique ;

on arrive, ainsi, à transformer complètement le soufre en hydrogène sulfuré (procédé Rollet). L'acide carbonique intervient en cette circonstance pour oxyder le métal en se transformant lui-même en oxyde de carbone.

Tout récemment, notre éminent collègue, M. H. Le Chatelier, a cherché à expliquer l'influence de l'humidité du vent sur la marche des hauts fourneaux par celle que l'hydrogène exercerait, à l'intérieur de ces appareils, sur la répartition du soufre entre les divers éléments des charges. Il admet que la combustion du soufre contenu dans le coke s'effectue intégralement devant les tuyères, qu'en l'absence d'hydrogène elle doit se faire à l'état d'acide sulfureux, et que ce produit de la combustion est absorbé presque immédiatement, dans la région des étalages, par la chaux avec formation de sulfure de calcium, qu'enfin ce dernier composé se dissout dans le laitier. En présence de l'hydrogène et de la vapeur d'eau, au contraire, il se formerait de l'hydrogène sulfuré qui s'élèverait à une hauteur plus grande dans le haut fourneau et serait absorbé par le fer réduit (*Bull. Soc. Enc.*, t. CV, 1904, p. 658).

La théorie ci-dessus est appuyée sur une série d'expériences consistant à traiter du sulfure de calcium, à la température de 600° : 1° par de l'oxyde de carbone sec; 2° par de l'oxyde de carbone un peu humide; 3° par de l'oxyde de carbone mélangé de 10 p. 100 d'hydrogène. La quantité d'hydrogène sulfuré obtenue a été nulle dans le premier cas, à peine sensible dans le deuxième, très appréciable dans le troisième.

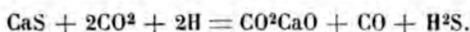
On comprend facilement qu'il ait pu se former de l'hydrogène sulfuré en présence de la vapeur d'eau, celle-ci donnant lieu à la réaction :



$$CaS + H^2O = CaO + H^2S,$$

qui, faiblement endothermique à la température ordinaire,

peut parfaitement se développer à 600°. Mais une réaction analogue développée par l'action de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone est plus difficile à expliquer ; on est obligé de supposer qu'elle serait une conséquence du dédoublement de l'oxyde de carbone vers le rouge sombre, avec séparation de carbone. L'acide carbonique, une fois isolé, agirait comme oxydant sur le calcium, de même que dans le procédé Rollet ; la chaux formée par oxydation de CaS se combinerait avec l'acide carbonique, pourvu qu'à la température considérée la tension de dissociation du carbonate de chaux ne fût pas trop élevée ; enfin le soufre se combinerait avec l'hydrogène :



$$CaS + 2CO^2 + 2H = CO^2CaO + CO + H^2S.$$

La réaction dégage théoriquement 7 calories environ ; elle peut par suite se produire à une température moyenne. Mais il faut bien remarquer que la zone de son développement est nécessairement fort restreinte. La réaction est subordonnée, en effet, à la dissociation de l'oxyde de carbone ; or, cette dissociation devient de moins en moins active à mesure que la température s'élève et cesse d'être appréciable au-dessus de 1.000°. D'autre part, à partir du moment où la tension de l'acide carbonique fourni par le carbonate de chaux deviendra supérieure à celle de l'acide carbonique provenant du dédoublement de l'oxyde de carbone, la réaction de ce dernier sur le sulfure de calcium cessera de se développer, puisque le carbonate de chaux, produit de l'absorption de CO^2 par la chaux, devrait se décomposer à peine formé ; on aurait donc finalement de la chaux vive et non du carbonate de chaux, ainsi qu'il faut l'admettre pour justifier la réaction. Il résulterait du changement de caractère de celle-ci un déficit de 30 calories au moins, au point de vue thermique ; l'attaque du sulfure de calcium cesserait donc de se produire. Si l'on rapproche de la table des tensions de dissociation du car-

bonate de chaux donnée par M. H. Le Chatelier (*Ann. des Mines*, 8e série, t. XIII, p. 250) celle des tensions de décomposition de l'oxyde de carbone, donnée par M. Boudouard (*Bull. Soc. Chim.*, 8e série, t. XXXIII, p. 140), on est amené, par un tracé graphique, à conclure que la réaction ne peut se produire au-dessus de 730°.

Cette réaction ne se développe donc que dans les zones supérieures du haut fourneau. Or nous avons vu que le sulfure de calcium n'est pas encore formé à la température au-dessus de laquelle ne peut se développer la réaction de transport signalée par M. H. Le Chatelier. Cette manière de voir est confirmée d'ailleurs de la manière la plus nette par une série d'expériences dues à MM. Wüst et Wolff.

Ces auteurs ont fait réagir, soit sur du carbonate de chaux, soit sur du sesquioxyde de fer, soit sur un mélange de ces deux substances, un courant gazeux présentant approximativement la même composition que les gaz du gueulard d'un haut fourneau et ayant passé préalablement sur des fragments de coke portés à une température comprise entre 1.000° et 1.050°. Dans le cas du mélange de CO^2CaO et de Fe^2O^3, on faisait subir à ce mélange, après réaction, un triage magnétique, et on dosait séparément le soufre absorbé par chacun des constituants. Cette méthode de séparation n'est pas bien rigoureuse; elle donne cependant des résultats assez satisfaisants tant que la température de 600° n'a pas été dépassée, pourvu qu'on prenne la précaution de broyer un peu la masse légèrement agglomérée avant de lui faire subir le triage magnétique. Si le chauffage a atteint 900°, la séparation devient difficile; elle n'est plus pratiquement réalisable quand le mélange de carbonate de chaux et d'oxyde de fer a été porté à 1.000°.

Les quantités de soufre absorbées à diverses températures sont les suivantes, par rapport aux quantités totales

de soufre enlevées par le courant gazeux au coke traité :

			Mélange		
Température de chauffage	Oxyde de fer p. 100	Carbonate de chaux p. 100	Oxyde de fer p. 100	Carbonate de chaux p. 100	Total p. 100
250°	53,06	10,26	56,81	néant	56,81
500°	64,02	16,68	59,44	néant	59,44
600°	68,33	47,05	59,32	2,34	61,66
800°	69,58	68,08	18,28	45,78	64,06
900°	68,02	85,74	41,03	43,00	84,03
1.000°	62,66	91,83	non dosé	non dosé	100,64

Ces données expérimentales confirment les conclusions que nous avons déduites de considérations théoriques. Au-dessous de 600°, température à laquelle le carbonate de chaux n'a encore qu'une tension de dissociation peu élevée, cette substance n'absorbe qu'une proportion insignifiante du soufre contenu dans le courant gazeux ; l'oxyde de fer, au contraire, soit seul, soit en mélange, en absorbe de 50 à 60 p. 100. Au delà de 600°, le rôle joué par le calcaire s'accentue de plus en plus ; il devient prépondérant au delà de 800°. A 1.000°, l'absorption du soufre du courant gazeux est complète ; elle paraît s'effectuer à peu près exclusivement sous l'action de la chaux, qui est entièrement à l'état caustique à cette température.

A une température plus élevée, le sens de la réaction ne se modifiera certainement pas ; tout le soufre provenant de la combustion du coke dans les zones inférieures du haut fourneau, au-dessous du niveau où la température atteint 1.000°, sera donc transformé en sulfure de calcium d'une manière définitive. Il en sera de même de la plus grande partie du soufre qui se sera dégagé du coke entre les températures de 700° environ et 1.000°. L'absorption directe par l'oxyde de fer ne porterait donc que sur le soufre dégagé du coke au-dessous de la première de ces deux limites. Le consciencieux travail de MM. Wüst et Wolff ne nous fournit malheureusement pas d'évaluation

précise de la quantité de soufre volatilisée au-dessous de cette température sous l'action d'un courant gazeux présentant une composition analogue à celui sortant du gueulard d'un haut fourneau. En partant des chiffres obtenus avec des courants de gaz non mélangés, on peut estimer qu'elle ne doit pas dépasser 15 à 20 p. 100 du soufre total. C'est donc sur cette quantité, augmentée de celle pouvant exister à l'avance dans le minerai de fer, que portera en réalité l'action désulfurante du laitier dans les zones inférieures du haut fourneau.

L'hydrogène provenant de la vapeur d'eau apportée par le vent n'exercera, d'après ce que nous avons vu plus haut aucune influence effective sur l'élimination de cette quantité, déja bien limitée. Il convient d'ajouter que la dessiccation du vent est toujours incomplète en pratique et que, fût-elle complète, elle ne ferait pas disparaître l'hydrogène du gaz du haut fourneau.

Le coke contient en effet, en proportion très notable, de l'hydrogène qui ne se sépare du carbone qu'à une température extrêmement élevée. Les dosages précis de cet élément dans les cokes de fabrication industrielle ne sont pas très nombreux ; nous nous bornerons à citer les suivants, faits récemment par M. A. Simmersbach sur des cokes de la Haute-Silésie (*Stahl und Eisen*, t. XXIV, p. 1170) :

	Gros morceaux	Morceaux moyens	Menu coke
Hydrogène..	0,44	1,24	0,96
Soufre......	1,08	0,91	0,89
Rapport $\frac{H}{S}$ pondéral....	0,383	1,36	1,08
Rapport $\frac{H}{S}$ moléculaire.	6,1	21,8	17,3

La proportion d'hydrogène contenue dans les deux dernières catégories de coke est relativement élevée ; pour les gros morceaux, elle est au contraire tout à fait

normale, car la teneur de 0,5 p. 100 se rencontre très fréquemment dans les cokes de bonne qualité.

Prenons-la comme base pour comparer la quantité d'hydrogène apportée par le coke avec celle qui sera introduite dans le haut fourneau par le vent. Celui-ci étant à 15° et à moitié saturé, conditions représentant assez exactement la moyenne dans nos climats, apportera un poids d'hydrogène qui sera de 0,0018 du poids d'oxygène total. Si, d'autre part, on suppose que le coke tienne 0,85 de carbone et que les neuf dixièmes de son poids arrivent devant les tuyères pour y subir la combustion par le vent, la combustion du carbone à l'état d'oxyde de carbone exigera un poids d'oxygène qui sera à celui du coke de la charge dans le rapport de 0,993 à 1. Le poids proportionnel d'hydrogène provenant de la décomposition de la vapeur d'eau sera 0,0025, c'est-à-dire la moitié environ de celui introduit dans le haut fourneau par le combustible.

Le calcul ci-dessus se trouve confirmé par des déterminations directes qui remontent à une époque déjà assez éloignée. Il y a plus de vingt ans, M. Dahlerus avait été amené, au cours d'une étude sur la marche d'un haut fourneau de Denain, à calculer la proportion d'hydrogène provenant de l'humidité du vent; il l'avait évaluée au cinquième de la quantité totale contenue dans les gaz du gueulard (*Berg- und Hütt. Zeitung*, 1883, p. 426).

L'élimination partielle de l'humidité par refroidissement ne ferait disparaître que les deux tiers environ de l'hydrogène introduit par le vent. C'est ce qui résulte du rapprochement des valeurs de la tension moyenne de l'humidité atmosphérique, supposée égale à $6^{mm},3$ de mercure dans le calcul ci-dessus, et de la vapeur saturée à — 10 ($1^{mm},96$). La fraction de l'hydrogène que l'on peut éliminer par refroidissement est donc inférieure au quart de la quantité totale; étant donné que la proportion restante

sera encore, en valeur moléculaire, très largement surabondante par rapport à celle du soufre contenu dans les charges, on doit admettre que la dessiccation du vent ne peut exercer aucune influence appréciable sur l'élimination du soufre au haut fourneau.

Conclusions. — Les considérations qui précèdent conduisent aux conclusions suivantes :

1° Une fraction du soufre contenu dans les charges du haut fourneau est éliminée par les gaz du gueulard. Cette fraction est relativement très faible; elle paraît se trouver principalement à l'état d'oxysulfure de carbone;

2° Si la proportion de castine est suffisante, la plus grande partie du soufre contenu dans le combustible est absorbée directement par la chaux, à partir du moment où celle-ci est devenue libre;

3° Les sulfates contenus dans le minerai se décomposent à une faible profondeur au-dessous du gueulard en dégageant SO^2, qui est éliminé en nature on à l'état de COS.

4° Le soufre introduit à l'état de sulfure est absorbé pour la plus grande partie par le fer réduit. La fraction relativement faible du soufre du combustible qui a été absorbée par l'oxyde de fer au voisinage du gueulard arrive également à l'état de sulfure de fer dans les zones chaudes du fourneau, à moins que le minerai ne soit notablement manganésifère. Dans ce dernier cas, il passe directement à l'état de MnS ;

5° La proportion d'hydrogène contenue dans les gaz du haut fourneau n'exerce aucune influence appréciable sur le mode de répartition du soufre.

ÉLIMINATION DU SOUFRE PAR LES LAITIERS.

La pratique a montré depuis longtemps que la plus grande partie du soufre introduit dans le haut fourneau

est absorbée par le laitier, si celui-ci est suffisamment basique. Il reste à déterminer quel est le mécanisme de l'élimination.

On a vu que la plus grande partie du soufre introduit dans le haut fourneau est absorbée directement par la chaux ou par les laitiers très calcaires : dans les zones chaudes de l'appareil, il passe à l'état de sulfure de calcium.

Le reste du soufre est absorbé par le fer réduit ; il se retrouverait intégralement dans la fonte s'il n'en était éliminé par l'action de la chaux et du manganèse moyennant la réalisation de certaines conditions dans l'ouvrage et dans le creuset. Ces conditions sont une forte basicité des laitiers, obtenue au moyen d'un dosage élevé en protoxydes, à l'exclusion de l'alumine, et une température très élevée. La deuxième condition est connexe de la première, car les laitiers très calcaires, étant peu fusibles, exigent une allure très chaude.

Quand les conditions ci-dessus sont réalisées, le manganèse contenu dans les charges se réduit en grande partie. Il déplace le fer combiné avec le soufre, puisque la chaleur de formation de son sulfure MnS (45^c,6) est presque double de celle de FeS (24^c,0) et que, de plus, le premier composé est stable aux températures les plus élevées qui puissent être atteintes dans l'ouvrage du haut fourneau, alors que, dans les mêmes conditions, le deuxième tend à se dissocier en perdant du soufre.

L'action désulfurante de la chaux est un peu plus complexe. Il n'est pas certain en effet que le carbone puisse réduire, même en faible proportion, cet oxyde aux températures les plus élevées qu'il soit possible de réaliser dans l'ouvrage du haut fourneau.

Plusieurs auteurs, notamment L. Gruner (*Annales des Mines*, 7e série, t. XV, p. 126), ont signalé, il est vrai, de petites quantités de calcium dans certains échantillons

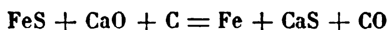
de fonte, mais il n'a jamais été bien établi que ce métal s'y trouvât réellement à l'état libre et que les faibles proportions constatées ne dussent pas être attribuées à un mélange de laitier ou bien à une attaque des parois des récipients employés pour l'analyse.

Il est incontestable, cependant, que la réduction de la chaux par le carbone s'effectue à une température très élevée; la fabrication du carbure de calcium au moyen des courants alternatifs, c'est-à-dire en dehors de toute action électrolytique, en fournit une preuve indiscutable. Le calcium contenu dans les ferro-siliciums fabriqués par voie électrique a la même origine. D'après M. S. Watson Gray [*J. of the Iron and Steel Inst.*, 1901, (II), p. 144], les ferro-siliciums à haute teneur renferment constamment du calcium dans une proportion qui croît avec la teneur en silicium. Nous reproduisons ci-dessous un certain nombre des chiffres indiqués par cet auteur.

	I	II	III	IV	V
Silicium...	31,40	44,05	56,70	62,70	68,65
Calcium...	0,79	3,29	7,12	6,46	14,40

Ces chiffres donnent une certaine vraisemblance à ceux indiqués autrefois pour la proportion de calcium contenue dans des fontes obtenues en allure très chaude; néanmoins, ils ne permettent pas de trancher définitivement la question.

Il n'est pas nécessaire, d'ailleurs, de la résoudre pour expliquer la désulfuration des fontes par les laitiers très calcaires. Il suffit que la réaction



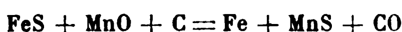
$$FeS + CaO + C = Fe + CaS + CO$$

puisse se développer. Cette réaction absorbe théoriquement 30^c,3; elle serait donc impossible à basse température, mais il n'est pas douteux qu'elle ne se produise dans l'ouvrage et le creuset du haut fourneau.

La réaction analogue serait plus facile à obtenir avec la baryte, car elle n'absorberait que 20°,1 ; avec la magnésie, au contraire, elle serait plus difficile, car la quantité de chaleur absorbée théoriquement s'élèverait à 58°,6. On n'a guère, en pratique, l'occasion d'introduire systématiquement de la baryte dans les laitiers, car la seule matière pouvant fournir économiquement cette base est le sulfate, à l'emploi duquel on ne peut évidemment recourir lorsqu'on veut faciliter la désulfuration. La chaux et la magnésie sont, au contraire, d'un emploi courant. On a souvent discuté leurs valeurs respectives au point de vue de l'élimination du soufre, en concluant généralement en faveur de la première de ces bases, d'après l'équation thermique ci-dessus.

M. O.-R. Forter (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, 1899, p. 562 à 568) a entrepris de résoudre la question en fondant ensemble au creuset des poids égaux d'une fonte à teneur constante en soufre et d'un silicate de chaux et de magnésie et en faisant varier méthodiquement, dans ce silicate, la proportion relative des deux bases. Ses expériences semblent confirmer, dans l'ensemble, la manière de voir généralement admise, bien qu'elles ne présentent pas une concordance parfaite dans tous leurs détails.

Avec le manganèse, la réaction



$$FeS + MnO + C = Fe + MnS + CO$$

absorberait 33ᶜ,8. On pourrait en conclure que la désulfuration devra se développer, avec un laitier manganésifère, sensiblement avec la même facilité qu'avec un laitier calcaire : en réalité elle est plus facile, pour des raisons d'ordre physique.

En somme, c'est principalement sous forme de sulfures de calcium et de manganèse que le soufre se dissout dans le laitier; dans la fonte, c'est à l'état de sulfures de manganèse et de fer qu'il se trouve.

Les propriétés de ces divers sulfures n'ont pas été étudiées d'une manière complète; celles du monosulfure de calcium notamment sont assez mal connues. Le sulfure de manganèse (MnS) se rencontre dans la nature et est désigné, dans la nomenclature minéralogique, sous le nom d'alabandine. Sa densité est de 4 environ; son point de fusion est au-dessus de 1.500°. Il cristallise dans le système cubique, avec une tendance marquée à l'hémiédrie; dans les fontes ou fers fondus, aussi bien que dans les laitiers, il se présente parfois à l'état de cristaux réguliers, le plus souvent sous forme de cristallites rayonnantes qui sont évidemment des éléments de première consolidation.

Le protosulfure de fer (Troïlite) a été observé dans certaines météorites, sans forme cristalline distincte. Sa densité est de 4,75; son point de fusion est de 950° environ. Au-dessus de cette température, il est stable en présence d'un grand excès de fer; à l'état isolé, au contraire, il tend à se dissocier jusqu'à obtention d'une certaine valeur pour la tension de la vapeur de soufre dans le milieu ambiant.

La fonte en fusion dissout une proportion notable de sulfure de fer. Au moment de la solidification, ce corps se consolide en dernier lieu et forme par suite dans la masse un réseau enveloppant les éléments de première consolidation. D'autres fois on l'observe sous la forme de masses arrondies. Dès que la proportion de manganèse est appréciable, le sulfure de fer est remplacé par le sulfure de manganèse, qui se montre, sur les sections polies, sous la forme de cristallites étoilées, éléments de première consolidation. Les sulfures de calcium et de magnésium ne semblent pas se dissoudre dans la fonte en proportion appréciable; on n'en rencontre aucune trace dans les sections du métal et aucune réaction chimique n'a, jusqu'ici, signalé leur présence, qui serait facilement reconnaissable.

Les divers sulfures mentionnés ci-dessus se dissolvent

dans les laitiers basiques et avec d'autant plus de facilité que la basicité de ceux-ci est due à une proportion plus forte de protoxydes (BaO, CaO, MnO, FeO). Il semble d'après les recherches de M. H. L. Vogt (*Studier over slagger*, 1884), que le phénomène corresponde à une dissolution pure et simple, suivie d'une séparation de monosulfures (CaS, MnS, FeS, parfois ZnS, ou des mélanges isomorphes de ces sulfures) sous la forme de cristaux du système cubique ou de cristallites se rattachant à ce système, mais représentant toujours des éléments de première consolidation. Il semble que le sulfure qui tendrait à s'isoler le premier serait MnS ; puis viendraient CaS et MgS. M. Vogt n'a observé, dans les scories consolidées, aucune trace de combinaisons sulfo-silicatées se rattachant au type de l'helvine.

Prenant pour base les données ci-dessus relatives à la solubilité des sulfures dans la fonte et dans les laitiers. M. le baron Jüptner von Jonstorff a entrepris [*Journal of the Iron and Steel Inst.*, 1902 (I), p. 304 à 329] d'évaluer la répartition du soufre total entre ces deux éléments, en faisant application de la loi de Nernst sur la répartition d'une même substance entre deux dissolvants.

Cette tentative, appuyée sur un nombre considérable d'analyses de toutes provenances, n'a abouti à aucune conclusion précise ; on ne saurait en effet rien tirer d'utile d'un tableau où les valeurs du coefficient de répartition du soufre (rapport du soufre du laitier au soufre de la fonte) varient depuis 0,37 jusqu'à l'infini.

L'insuccès de la tentative de M. von Jonstorff pouvait être prévu d'avance, car des considérations ou des calculs fondés sur une hypothèse d'équilibre ne peuvent s'appliquer au fonctionnement du haut fourneau. Dans cet appareil, il se produit simultanément, au même niveau, des phénomènes fort divers et les réactions ne se déve-

loppent jamais jusqu'à leur limite. En réalité, les matières liquides accumulées dans le creuset d'un haut fourneau ne peuvent être assimilées à un mélange homogène, comprenant simplement deux « phases » liquides arrivées à l'état d'équilibre complet (*).

Supposons le creuset vidé complètement à la fin d'une coulée, ainsi que cela se pratique d'ordinaire. A ce moment, il ne contiendra que des fragments de coke ; aussitôt le bouchage effectué, la fonte et le laitier commenceront à remplir les intervalles compris entre ces fragments. Les premières parties qui s'accumuleront ainsi dans le creuset, au voisinage de la sole, se trouveront dans les conditions les plus favorables au développement des réactions de désulfuration (formation de MnS et de CaS au contact du combustible). Le mélange des matières est en effet très intime à ce moment, puisque la chute de masses liquides dans un bain peu profond provoque un brassage continuel ; de plus, la température du bain sera assez élevée pour que les réactions en question, de nature endothermique, se développent avec une vitesse suffisante.

A mesure que l'épaisseur de la couche de fonte accumulée dans le creuset ira en augmentant, la température des couches inférieures s'abaissera sous l'influence des réactions endothermiques et des déperditions extérieures de chaleur; les réactions tendront par conséquent à se ralentir. En compensation, l'agitation provoquée par les chutes de matières fondues s'atténuera progressive-

(*) Nous croyons devoir faire remarquer que l'emploi du mot « phase » pour désigner les éléments d'un mélange est vraiment regrettable. Ce mot est employé depuis longtemps, dans le langage scientifique, pour désigner les apparences successives d'un phénomène déterminé; en faire usage pour désigner les divers constituants d'un système complexe, à un moment donné, ne peut être qu'une source de confusion. Il conviendrait de renoncer à cette déformation du sens initial sauf à créer, pour les éléments d'un système en équilibre, une expression spéciale et mieux appropriée, celle de « stases » par exemple.

ment, et le sulfure de manganèse ou le sulfure de calcium déjà formés auront plus de facilité pour monter vers la surface en vertu de leur moindre densité.

Pendant que la fonte s'accumule dans le creuset, le laitier s'écoule d'une manière continue par la partie supérieure de celui-ci; la durée moyenne de son séjour à l'intérieur du fourneau diminue donc constamment au cours de la période de temps comprise entre deux coulées, en même temps que les conditions de son action sur la fonte, au point de vue du brassage et de la température, se modifient.

Lorsqu'on sera sur le point de procéder à une nouvelle coulée, le creuset ne contiendra plus qu'une couche insignifiante de laitier, en contact par sa surface inférieure avec une masse considérable de fonte dont la composition ne saurait être homogène.

Les zones inférieures, qui ont séjourné plusieurs heures dans le creuset, se seront considérablement refroidies et auront subi, d'une façon efficace, la désulfuration par différence de densité. Les zones supérieures sortiront au contraire du creuset au bout de très peu de temps, sans avoir subi bien longtemps l'action désulfurante du laitier.

Les inégalités de composition de la fonte d'une même coulée sont bien connues des spécialistes : elles s'aggravent sous l'influence des changements d'allure du haut fourneau, souvent fort rapides, et acquièrent parfois une ampleur dont certains chiffres reproduits plus loin pourront donner une idée. Alors même que les variations de composition de la fonte seraient relativement limitées, la méthode suivie par M. le baron Jüptner von Jonstorff ne pourrait conduire à aucun résultat satisfaisant. Cette méthode ne tient en effet aucun compte du caractère progressif de la formation des sulfures autres que FeS ; elle consiste simplement en une application arbitraire de la loi de Nernst, ayant pour objet d'évaluer la répartition

du soufre entre deux éléments liquides, la fonte et le laitier Or ce n'est pas le soufre qui est le corps dissous ; ce sont ses dérivés, les sulfures de manganèse et de calcium principalement. Si, comme cela semble hors de doute, ces sulfures sont réellement insolubles dans la fonte liquide et sortent du haut fourneau simplement mélangés avec elle et à l'état de cristallites en suspension, on ne peut leur faire application de la loi de Nernst.

Or, c'est bien là ce qui se passe dans le creuset du haut fourneau. Le fonctionnement des mélangeurs de fonte en fournit une démonstration que nous allons appuyer sur des chiffres précis.

A Hayange, d'après des indications que nous devons à l'obligeance de MM. de Wendel, une série d'opérations au mélangeur (sept. 1898) a donné les compositions suivantes pour les diverses poches de fonte introduites et extraites :

Fonte introduite dans le mélangeur

Nos des poches	Poids de chaque poche kg.	Numéros des hauts-fourneaux	Silicium p. 100	Manganèse p. 100	Soufre p. 100
1	9.410	1	0,047	0,450	0,504
2	11.160	4	0,047	0,690	0,156
3	10.875	6	0,902	2,400	0,073
4	9.006	2 *bis*	2,334	3,600	0,026
5	11.701	5	0,047	1,200	0,150
6	11.260	3	0,450	2,640	0,057
7	9.829	2	0,388	0,180	0,776
8	8.470	1	0,125	0,610	0,306
9	8.860	4	0,186	1,580	0,092
10	8.400	2	0,668	0,200	0,551
11	11.960	5	0,065	1,790	0,080
12	9.970	2 *bis*	1,057	2,580	0,096
13	8.060	3	0,590	1,400	0,082
14	11.150	5	0,037	0,900	0,116
15	5.910	2 *bis*	1,042	2,560	0,132
16	11.100	1	0,357	1,050	0,234
17	11.740	4	0,186	1,310	1,112
18	8.310	6	0,902	1,820	0,038
19	11.011	3	0,109	0,970	0,184
20	7.870	4	0,528	2,840	0,049
21	9.810	2	0,373	0,390	0,388
22	6.430	2 *bis*	1,586	2,380	0,076

Période de remplissage. — Composition moyenne des dix poches de fonte
Si — 0,501 Mn — 1,283 S — 0,258

Fonte extraite du mélangeur.

Nos des poches	Poids de chaque poche kg.	Silicium p. 100	Manganèse p. 100	Soufre p. 100
1	11.730	0,499	1,010	0,080
2	11.780	0,474	1,170	0,041
3	12.310	0,552	1,300	0,047
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
4	12.260	0,408	1,220	0,058
5	12.130	0,470	1,300	0,049
6	12.246	0,501	1,120	0,047
7	11.630	0,470	1,300	0,082
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
8	12.090	0,470	1,220	0,068
9	12.390	0,424	1,250	0,044
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
10	11.990	0,561	1,160	0,066

Les chiffres ci-dessus mettent d'abord en évidence l'ampleur des variations de composition que subit, d'une coulée à une autre, la fonte d'un même haut fourneau. Ces variations se manifestent tout aussi bien en allure froide (fourneau n° 1) qu'en allure chaude (fourneau n° 2 *bis*). Elles montrent qu'on ne peut assimiler à un état d'équilibre défini l'état des éléments liquides contenus dans le creuset.

Le rapprochement de la composition moyenne des dix premières poches de fonte, ayant servi au remplissage du mélangeur, et de la composition de la première poche coulée de celui-ci, fait ressortir que le séjour prolongé du métal dans l'appareil a déterminé l'élimination de 0,178 p. 100 de soufre et de 0,373 p. 100 de manganèse. Il aurait suffi de 0,306 p. 100 de métal pour déterminer la séparation de 0,178 p. 100 de soufre à l'état de MnS ; l'excédent, assez faible d'ailleurs, doit être attribué à une oxydation superficielle qui est accusée en même temps par la composition des scories recouvrant le bain de fonte.

Deux échantillons de ces scories, prélevés à la même époque que les échantillons de fonte (1898), présentaient les compositions suivantes :

SiO^2	38,60	41,00
Al^2O^3	7,40	9,10
FeO	4,59	4,40
MnO	38,42	29,35
MnS	3,21	5,00
CaO	7,50	10,40
	99,72	99,91

Les analyses ci-dessus montrent que le sulfure de manganèse, une fois ramené à la surface du bain par sa faible densité, se grille rapidement sous l'action de l'oxygène atmosphérique et se transforme pour la plus grande partie en protoxyde. Le phénomène se manifeste

par un dégagement d'acide sulfureux assez abondant pour incommoder les ouvriers.

Les résultats obtenus à Hayange par l'emploi du mélangeur ne donnent pas la limite supérieure de la désulfuration que l'on peut obtenir au moyen de cet appareil. Ceux qui ont été constatés à l'usine de la Société de Briansk, à Ekaterinoslaw, par M. Foniakoff, sont plus concluants encore (*Rev. univ. des Mines et de la Métallurgie*, 3ᵉ série, t. XXI, 1895, p. 48).

Les moyennes des dosages de soufre dans la fonte introduite dans le mélangeur et dans celle extraite de cet appareil, pendant des périodes correspondantes, ont été les suivantes, au cours de treize périodes successives, la teneur moyenne des fontes en manganèse étant d'environ 2 p. 100 :

	Teneur du métal en soufre	
Numéros des périodes	Avant passage au mélangeur	Après passage au mélangeur
I	0,034 p. 0/0	0,004 p. 0/0
II	0,055	0,008
III	0,044	0,008
IV	0,062	0,014
V	0,098	0,022
VI	0,029	0,002
VII	0,049	0,007
VIII	0,064	0,006
IX	0,053	0,003
X	0,059	0,010
XI	0,042	0,005
XII	0,057	0,001
XIII	0,036	0,002
Moyenne générale...	0,052	0,007

La teneur initiale en soufre était, en moyenne, beaucoup plus faible qu'à Hayange, parce que l'allure des hauts fourneaux, réglée en vue de la production de fonte pour Bessemer acide, était sensiblement plus chaude. Néan-

moins, M. Foniakoff signale un certain nombre de coulées où la teneur en soufre a varié entre 0,102 p. 100 et 0,382 p. 100, et même une coulée exceptionnelle où cette teneur a atteint 0,634 p. 100. Malgré l'ampieur de ces variations, la proportion moyenne de soufre, à la sortie du mélangeur, n'a pas dépassé 0,022 p. 100 et s'est abaissée à 0,001 p. 100 pendant une certaine période. Etant donnée la faible quantité de scorie qui recouvre la fonte dans le mélangeur et l'action oxydante qui s'exerce constamment sur la surface du bain, il n'y a pas lieu de faire ici application de la loi de Nernst; on est obligé d'admettre que la désulfuration s'effectue simplement par l'effet de l'ascension, à la surface du bain, du sulfure de manganèse déjà consolidé, et que la solubilité de ce sulfure dans la fonte est sensiblement nulle à la température que possède le métal dans le mélangeur.

Il en résulte que la désulfuration, à l'intérieur du haut fourneau, dépend non pas de la répartition des sulfures de manganèse et de calcium entre deux dissolvants, la fonte et le laitier, mais bien du développement plus ou moins complet de la transformation du sulfure de fer en l'un ou l'autre de ces deux sulfures, ainsi que des conditions dans lesquelles s'effectue leur séparation d'avec la fonte, qui ne les dissout pas sensiblement.

On a vu que la formation de MnS ou de CaS, aux dépens du sulfure de fer, n'a lieu qu'à haute température, avec absorption de chaleur. Une allure chaude s'impose donc lorsqu'on veut obtenir des fontes sensiblement exemptes de soufre : elle implique un réglage du lit de fusion donnant des laitiers rendus peu fusibles par une surcharge de chaux ou de magnésie. Avec de pareils laitiers on obtiendra des fontes chargées de silicium si le lit de fusion ne renferme qu'une proportion négligeable de manganèse ; si au contraire on y introduit une certaine quantité de ce métal, on peut obtenir des fontes à la fois

bien désulfurées et pauvres en silicium (fontes Thomas). C'est une confirmation des indications fournies par la théorie en ce qui concerne l'efficacité relative des sulfures de manganèse et de calcium pour l'élimination du soufre. Lorsque l'on dispose d'un mélangeur, la proportion de manganèse n'a pas besoin d'être bien élevée pour permettre une élimination sensiblement complète du soufre. Lorsque, au contraire, les fontes doivent être utilisées telles qu'elles sortent du creuset du haut fourneau, on ne peut plus compter autant sur l'efficacité de la séparation du sulfure de manganèse par différence de densité et on doit recourir à l'action dissolvante des laitiers pour assurer l'épuration de la fonte.

Or, il se trouve précisément que les laitiers rendus basiques par un excès de chaux et de manganèse, laitiers dont l'emploi est imposé par l'allure à maintenir, dissolvent facilement MnS, CaS, et accessoirement MgS ou FeS. Il y a là une coïncidence avantageuse, qui contribue utilement à l'épuration du métal, mais qui n'en constitue pas l'élément essentiel, comme le soutient M. von Jonstorff.

Désulfuration au cubilot. — Dans certains cas spéciaux, on peut avoir intérêt à compléter la désulfuration de la fonte en dehors du haut fourneau, par une refonte à haute température effectuée en présence d'un laitier basique. Cette opération ne peut s'effectuer pratiquement qu'au cubilot, avec du vent chaud et une consommation de coke relativement élevée. Dans ces conditions, elle permet d'obtenir une élimination du soufre sensiblement complète, ainsi qu'il ressort d'essais faits à Saint-Chamond, à la fin de l'année 1885 (A. Lodin, *Bull. Soc. Ind. Min.*, 3e sér., t. III, p. 1479). Dans ces essais, l'élimination s'était faite sous forme de sulfure de calcium, semble-t-il, car la proportion de manganèse n'avait pas sensiblement varié au cours

de la fusion. C'est ce qui ressort des chiffres suivants, que nous reproduisons :

	Carbone	Silicium	Manganèse	Soufre	Phosphore
Fonte initiale.....	2,75	0,933	0,265	0,249	0,945
Produit obtenu...	3,33	0,116	0,277	0,018	0,802

Les laitiers étaient très basiques, car leur degré d'acidité était de 0,65 seulement, l'alumine étant comptée parmi les éléments acides, ainsi qu'il est rationnel de le faire pour des laitiers aussi calcaires. En vue d'augmenter leur fluidité, on avait ajouté au lit de fusion une proportion assez élevée de fluorure de calcium.

La composition du laitier de l'opération ci-dessus peut être représentée de la manière suivante, en supposant le soufre à l'état de sulfure de calcium :

	Proportion centésimale	Oxygène correspondant	
Silice........................	18,30	9,76	10,64
Acide phosphorique.........	0,79	0,34	
Alumine......................	1,15	0,54	
Chaux........................	54,47	15,56	16,43
Magnésie.....................	1,02	0,41	
Protoxyde de manganèse....	2,57	0,38	
Protoxyde de fer............	0,35	0,08	
Sesquioxyde de fer.........	néant		
Sulfure de calcium (CaS)....	4,30		
Fluorure de calcium........	14,80		
	97,75		

La proportion de manganèse nécessaire pour donner MnS avec le soufre du laitier aurait été de 3,28; il n'en existait que 1,99. Dans un autre échantillon de laitier, l'insuffisance était encore plus accentuée, car la teneur en manganèse était de 0,71 p. 100 seulement, alors qu'elle aurait dû être 3,64 p. 100 pour former MnS avec le soufre. Ces constatations doivent être rapprochées de

l'absence de variation appréciable subie par la teneur du métal en manganèse.

La désulfuration au cubilot est encore pratiquée parfois en vue d'obtenir des fontes d'une pureté exceptionnelle, mais son emploi est peu rationnel si l'on dispose d'un mélangeur. Cet appareil permet en effet d'obtenir, avec une dépense moindre, des fontes tout aussi pures, au point de vue de la teneur en soufre, que celles refondues au cubilot, en allure très calcaire. En allure courante, il assure une désulfuration assez avancée pour qu'il n'y ait aucun intérêt à aller au delà dans le cas, le plus fréquent de beaucoup, où l'affinage de la fonte désulfurée doit s'effectuer sur sole, avec chauffage à la houille. Nous allons voir en effet que, au cours de l'affinage opéré dans ces conditions, la fonte absorbe du soufre aux dépens du courant gazeux.

ÉLIMINATION DU SOUFRE AU COURS DE L'AFFINAGE DES FONTES.

En général, l'élimination du soufre au cours des opérations d'affinage est insignifiante. Nous avons fait ressortir, dès 1889 (*Bull. Soc. Ind. Min.*, 2e sér., t. III, p. 1479), l'opposition bien nette qui existe à cet égard entre les deux impuretés principales qui sont susceptibles de nuire à la qualité des produits sidérurgiques, le soufre et le phosphore. L'intervention de laitiers ou de scories basiques est nécessaire pour l'élimination de l'un comme de l'autre; mais, pour expulser le soufre, il faut opérer dans un milieu réducteur, de manière à le transformer en sulfure; pour se débarrasser du phosphore, il faut opérer dans un milieu oxydant pour provoquer la formation d'un phosphate. Au haut fourneau, on se débarrasse facilement de la presque totalité du soufre, alors que le phosphore passe intégrale-

ment dans la fonte ; au four à puddler, au convertisseur ou au four Siemens-Martin, la déphosphoration s'effectue régulièrement si les scories présentent une basicité suffisante ; mais, quelle que soit leur basicité, l'élimination du soufre cessera de s'effectuer à partir du moment où l'action oxydante aura commencé à se manifester.

Les considérations thermochimiques fournissent à cet égard des indications intéressantes ; elles font ressortir, par exemple, que la présence de Fe^2O^3 dans une scorie recouvrant un bain de fer fondu est incompatible avec la présence du sulfure de calcium dans la même scorie. En effet la réaction



$$Fe + CaS + Fe^2O^3 = FeS + CaO + 2FeO$$

donne lieu à un dégagement de 35^c ; la réaction analogue



$$Fe + MnS + Fe^2O^3 = FeS + MnO + 2FeO$$

dégagerait une quantité de chaleur moindre, mais encore appréciable (13^c). Sans exagérer la valeur des considérations thermochimiques, il faut reconnaître qu'elles conduisent généralement à des conclusions exactes quand elles font ressortir des différences franchement positives, comme dans le cas actuel. Ces conclusions sont d'ailleurs confirmées par l'ensemble des déterminations analytiques effectuées pour contrôler la marche des procédés d'affinage.

Quand l'oxydation se développe dès le début avec toute son intensité, comme dans le procédé Bessemer, l'élimination du soufre est sensiblement nulle. Le degré de basicité de la scorie ne fait pas varier le résultat ; les diminutions de teneur en soufre que l'on a cru constater à la fin de certaines opérations basiques ne dépassent pas en effet 3 dix-millièmes et leur valeur exacte reste quelque peu incertaine. Il en est de même,

au cours du travail sur sole, lorsque les scories sont acides, ou, dans la variante basique de ce travail, à partir du moment où les additions de minerai ont commencé.

On a bien constaté une élimination de soufre, peu accentuée d'ailleurs, soit au commencement du puddlage, soit au début du travail sur sole basique, lorsque l'on charge la fonte à l'état liquide sur une couche de calcaire et que l'on enlève la première scorie immédiatement après sa formation. C'est que, dans ces deux cas, le bain liquide, contenant des proportions notables de carbone et de manganèse et protégé contre l'oxydation par une couche de scories calcaires, se trouve dans des conditions un peu analogues à celles qui sont réalisées dans les mélangeurs : le sulfure de manganèse monte à la surface et se dissout dans la scorie. Cette phase de désulfuration, de durée très limitée, prend fin dès que commence l'élimination du phosphore.

Les tentatives que l'on a pu faire pour en augmenter l'importance, le procédé Saniter par exemple, n'ont abouti à aucun résultat réellement pratique.

L'absence d'élimination du soufre au cours de l'affinage sur sole coïncide avec la présence constante du sesquioxyde de fer dans les scories. Dans un grand nombre d'analyses de ces scories, on a malheureusement négligé d'indiquer la fraction du fer total qui se trouve au degré supérieur d'oxydation ; mais on trouvera des indications précises à cet égard dans notre communication au Congrès de 1889 (*Bull. Soc. Ind. Min.*, 3e sér., t. III, p. 1466 à 1481).

Au cours de l'affinage sur sole basique, par exemple, d'une fonte désulfurée au cubilot, on a constaté dans la scorie des teneurs en Fe^2O^3 partant de 9,76 p. 100 immédiatement après la fusion de la charge, s'abaissant à 3,3 au moment de la première addition de minerai et se

relevant ensuite progressivement jusqu'à 8,87 p. 100 à la fin de l'opération. En même temps, la teneur en soufre, qui était de 0,011 p. 100 seulement à l'origine, augmentait progressivement jusqu'à une valeur de 0,033 p. 100, atteinte un peu avant l'addition finale. Une pareille augmentation ne peut s'expliquer que par une absorption du soufre contenu dans les gaz de gazogène : elle a été constatée par d'autres observateurs dans des circonstances analogues.

Si l'on fait abstraction de ce phénomène secondaire, on est amené à conclure que le soufre ne s'élimine pas au cours de l'affinage et que, pour obtenir des produits purs, il faut partir d'une fonte que l'on aura désulfurée au haut fourneau en réglant convenablement l'allure de celui-ci et en lui adjoignant un mélangeur. Nous n'avons pas à revenir, d'ailleurs, sur les conclusions que nous avons énoncées précédemment au sujet du mécanisme de l'élimination du soufre dans ces deux appareils.

BULLETIN.

LÉGISLATION ÉTRANGÈRE.

PRUSSE.

LOI DU 5 JUILLET 1905 SUR L'INSTITUTION DE LA PROPRIÉTÉ DES MINES ET LOI DU 14 JUILLET 1905 SUR LES CONDITIONS DU TRAVAIL DANS LES MINES.

Par les lois des 5 et 14 juillet 1905, la Prusse vient d'apporter, à deux points de vue différents, des modifications, qui ne laissent pas de mériter l'attention, à sa loi sur les mines du 24 juin 1865-1892 que l'on représentait volontiers comme devant devenir le Code minier de tous les pays allemands. La loi du 5 juillet 1905 touche au mode d'instituer la propriété des mines, si caractéristique du régime prussien ; celle du 14 juillet ne contient que diverses règles sur les conditions du travail des ouvriers. Nous examinerons successivement chacun de ces textes.

I.

LOI DU 5 JUILLET 1905.

Pour faire bien saisir l'objet et la portée de la loi Gamp, ainsi qu'on l'a désignée du nom du député qui en avait pris l'initiative, il nous faut rappeler les conditions de l'institution de la propriété des mines en Prusse d'après la loi du 24 juin 1865. Cette institution a lieu automatiquement, en ce sens que l'appréciation arbitraire de l'Administration n'a nullement à intervenir. La mine est attribuée nécessairement à l'explorateur qui fait la preuve qu'il est le premier à avoir rencontré le gîte, à avoir montré son existence, sans avoir besoin d'établir son exploitabilité, et qui demande l'institution — nous n'osons pas dire la concession, avec nos idées françaises, — dans les formes stipulées par

la loi. Il a droit à un champ qu'il délimite et oriente à sa guise, pourvu que ce champ comprenne le point où a eu lieu la découverte, le sondage d'exploration, pour ne retenir que le mode de recherche qui joue un rôle particulièrement important dans l'industrie extractive contemporaine ; que le champ n'ait pas plus de 219 hectares d'étendue et que deux points du périmètre ne soient pas à plus de 4.184^{m},50.

Voilà le principe : il n'est pas inutile de rappeler, en outre, quelques détails de la procédure par laquelle le principe doit être appliqué, lorsque, par les raisons susindiquées, il s'agit de ces sondages modernes que nécessitent la recherche ou l'exploration des bassins à plus ou moins grande profondeur, les seuls qui aient un intérêt véritablement actuel dans l'Europe continentale du Centre et de l'Ouest.

L'explorateur, le sondeur, qui a rencontré la première couche de ce bassin, provoque une « enquête officielle » du *Bergamt* ou autorité minière du premier degré, pour établir sa découverte et remplir ainsi la première condition de la loi. Il présente sa demande de *Mutung* pour marquer la date à partir de laquelle il peut revendiquer les droits de *Muter* que nous allons préciser. A partir de cette date, il a six semaines pour indiquer à l'administration le périmètre de son choix. Ce périmètre est protégé, par voie de priorité, contre toute demande ultérieure, jusqu'à ce que, par une nouvelle procédure qui ne s'ouvre qu'à la demande du requérant, du *Muter*, il ait été statué sur la *Verleihung*, c'est-à-dire la concession, ou mieux l'attribution du périmètre définitif pour lequel il sera délivré un titre de propriété qui institue définitivement la mine. Ce périmètre définitif sera nécessairement celui demandé par le *Muter* si personne ne peut, sur ce périmètre, lui opposer des titres meilleurs, c'est-à-dire les titres d'un *Mutung* régulier qui le prime en date, ou le titre d'une mine déjà instituée. Si, soit dans la procédure qui décide de la recevabilité du *Mutung*, soit dans celle de l'institution de la *Verleihung*, il s'élève, dans les formes et délais voulus, quelque opposition, le débat doit être évacué préjudiciellement par la voie contentieuse. La concession ne sera attribuée, le titre ne sera délivré que d'après la solution ainsi intervenue.

Dans une interprétation simpliste de la loi, dans son esprit, semblait-il, le *Muter* ne paraissait pouvoir présenter par sondage qu'un seul périmètre dans les six semaines de son *Mutung* ou de sa demande originaire, tout le restant du terrain autour de ce seul périmètre devenant libre pour d'autres re-

cherches, tandis que le périmètre ainsi indiqué se trouvait réservé comme nous venons de le dire (*). Se fondant sur des réserves générales de droit que ce texte de la loi n'a pas paru suffisamment contredire, la jurisprudence est arrivée à une autre solution. Elle a admis que, si l'explorateur ne pouvait finalement obtenir, par et pour son sondage, qu'une seule mine de 219 hectares qui sera délimitée d'après le périmètre auquel cet explorateur se ralliera définitivement dans la procédure finale du *Verleihung* ou de la concession, il pouvait antérieurement présenter, pour un même sondage, plusieurs demandes différentes de *Mutung*, pourvu qu'elles satisfassent chacune individuellement aux exigences légales précitées, et chacun de ces périmètres bénéficie des avantages du *Mutung*, c'est-à-dire que chacun d'eux est provisoirement réservé en faveur de l'explorateur et retiré à la recherche comme à la demande de tous autres, sans que des tiers puissent prétendre à une indemnité quelconque pour de pareils travaux, la loi prussienne, logique dans son système, n'ayant rien qui ressemble à l'article 46 de notre loi de 1810.

A quoi il faut ajouter que, par suite du régime de liberté qui est le fondement même de la loi prussienne, l'Administration ne peut, à aucun moment, mettre aucun empêchement à la réunion de mines de même nature dans les mêmes mains.

On devine les conséquences d'un pareil régime à une époque comme la nôtre. Les privilèges ainsi reconnus au premier sondage arrivent à constituer à leur auteur un champ réservé qui embrasse tout le cercle décrit autour du sondage avec un rayon égal à cette longueur légale de 4.184^{m},50 que nous signalions ci-dessus. Tout autre explorateur qui, ultérieurement, planterait un sondage dans ce cercle risque en effet de le voir recouvert par un *Mutung* régulièrement présenté et plus tard transformé en *Verleihung*. Le fait est si bien établi que tout ce cercle est désigné dans la pratique comme le *Schlagkreise* ou le cercle battu par le sondage. Au lieu d'obtenir 219 hectares seulement pour son sondage, le premier explorateur étend son privilège sur 5.500 ou 26 fois plus ! Ce n'est pas tout. Pour temporaire que soit ce privilège — car il faut bien sortir de cette expectative pour aboutir à la *Verleihung*, si l'on veut exploiter — l'explorateur peut en profiter pour faire, à l'intérieur du

(*) Cette considération a été présentée par le *wirkl. geh. Oberbergrat Eskens* dans *Zeitschrift fur Bergrecht*, 1905, p. 462.

premier cercle, quelques sondages bien situés qui lui assureront, par de nouveaux *Muthungen* partant de ces sondages, la *Verleihung* ou l'attribution définitive de nouveaux champs de 219 hectares. En bénéficiant ainsi de suite, par des sondages successifs, des droits de *Muthung* et de ceux de la *Verleihung*, les puissantes maisons de sondages plus ou moins récemment fondées en Allemagne, surtout après s'être entendues entre elles, sont parvenues à accaparer des dizaines de milliers d'hectares dans les nouveaux bassins tant au Nord du bassin houiller de la Westphalie que dans le prolongement de celui de Sarrebruck, comme aussi dans le district salicole de la Lorraine annexée. On a cité que, récemment, une des principales de ces maisons de sondages, dont le capital n'est que de un million de marks, a vendu pour 35 millions de marks 35.000 hectares de terrain houiller dans le Nord de la Westphalie.

Contre de tels accaparements M. Gamp a eu avec lui, quand il a proposé sa loi, non seulement le Parlement tout entier, mais l'opinion publique.

Telle qu'elle a été finalement votée, la loi du 5 juillet 1905 suspend, pour la houille et le sel — seules substances dont les recherches par sondages ont de l'actualité — toute introduction de *Mutung*, toute application de la loi en ce qui concerne l'institution de la propriété de mines, jusqu'à ce que la loi du 24 juin 1865 ait été dûment modifiée, cette suspension ne pouvant toutefois pas durer plus de deux ans.

Pour tenir compte des intérêts considérables engagés de bonne foi dans les recherches en cours, la loi dispose que, par exception, l'administration pourra valablement recevoir des *Mutungen* introduits pour des sondages commencés avant le 31 mars 1905, date de la présentation de la loi, ou pour des sondages qui seraient ouverts, dans le cercle de 4.184^{m},50, autour du sondage dont la découverte avait été constatée avant la promulgation de la loi, sous réserve pour les demandes de ne pas sortir de ce cercle.

On a astreint, d'autre part, les explorateurs dont les demandes sont encore pendantes à provoquer la procédure définitive à fin de concession (*Verleihung*), dans un délai d'un an pour les demandes introduites avant la promulgation de la loi et de six mois après la date de l'enquête officielle pour celles qui, à titre d'exception, pourront être introduites postérieurement à cette promulgation.

On les force ainsi à sortir de cette expectative qui leur per-

met de se réserver le *Schlagkreise* de 5.500 hectares, au lieu de la mine de 219 hectares à laquelle ils ont droit.

Telle est la loi Gamp, qui ne peut être que provisoire puisqu'elle arrête, temporairement au moins, le développement de l'industrie extractive. Il faut, par un remaniement approprié de la loi, lui substituer une solution définitive. Sans doute, il serait relativement aisé de remédier au vice ou à la lacune de l'interprétation, plus peut-être que des textes, d'où est sorti, pour l'explorateur, le *Schlagkreis* de 5.500 hectares, au lieu de la concession de 219 hectares. Seulement, si la liberté de réunion persiste, il est peu probable qu'on évite des accaparements de cette nature, encore qu'ils puissent être moins aisés qu'à l'origine. L'on voit par cette mésaventure du régime prussien de 1865, tant admiré et avec si juste raison, combien il est difficile, en matière de mines, d'éviter, à un certain moment de leur développement, l'intervention de l'appréciation de l'État, soit lors de l'institution de la propriété, soit après, à l'occasion de ces réunions auxquelles nous faisions allusion. Il y a bien l'adjudication, dit-on. Que deviennent avec ce système les recherches que nécessite non seulement la découverte, mais même la simple exploration nécessaire pour constituer rationnellement la propriété minière? L'adjudication ne résout pas du reste les difficultés des réunions et, par suite, des accaparements. Si l'on en est réduit à faire une part à l'arbitraire administratif, au moins faut-il qu'il ne puisse s'exercer que sous des formes donnant toute garantie et par des autorités désintéressées, équitables et compétentes.

II.

LOI DU 14 JUILLET 1905.

Suivant une tradition qui remontait, avec les origines mêmes du droit minier allemand, aux grandes ordonnances du XVIe siècle, la loi du 24 juin 1865 avait consacré la IIIe section de son titre III (art. 80 à 93) au contrat de travail des ouvriers mineurs ou aux relations entre l'exploitant et ses ouvriers. Cette section fut profondément modifiée par la loi du 24 juin 1892, afin d'introduire dans la loi des mines, en dehors des particularités inhérentes à l'industrie extractive, les dispositions qui venaient d'être édictées en cette matière pour toutes les autres industries par le *Gewerbeordnung*, ou le « Code industriel », dans sa revision de 1891.

A la suite de la grève du bassin houiller de la Westphalie au début de 1905, le Gouvernement a pris l'initiative d'introduire, dans la section précitée de la loi des mines, de nouvelles dispositions en vue de donner une protection plus complète et plus assurée aux intérêts des ouvriers. Le projet de loi du Gouvernement a été très vivement combattu à la Chambre des députés. Il n'a passé définitivement, pour devenir la loi du 14 juillet 1905, qu'avec des atténuations notables aux propositions originaires. Telle qu'elle a été votée, cette loi touche à trois points : 1° l'annulation des bennes insuffisamment ou irrégulièrement chargées; 2° la durée du travail dans les travaux souterrains; 3° la représentation des ouvriers par des Comités permanents obligatoires.

Annulation des bennes. — Le règlement du travail (*Arbeitsordnung*), dressé par l'exploitant sous le contrôle de l'autorité minière, dont toute mine doit être dotée, doit spécifier dans quelles conditions se feront les réductions de salaires encourues pour bennes chargées insuffisamment ou irrégulièrement; les reconnaissances à ce nécessaires devant être surveillées par un homme de confiance des ouvriers qui est payé par eux, mais, si ceux-ci le demandent, avec des avances faites par l'exploitant dont celui-ci se recouvre par retenues sur les salaires des ouvriers intéressés (art. 80, *b* et *c*). Les amendes appliquées à un ouvrier de ce chef ne peuvent dépasser 5 marks par mois (art. 80, *d*). Ces amendes, comme toutes les autres d'ailleurs, doivent être remises à des Sociétés de secours pour les ouvriers et pour l'administration desquelles ceux-ci doivent être en majorité (art. 80, *d*).

Durée du travail dans les travaux souterrains. — En proposant dans son projet de loi de limiter à huit heures et demie d'abord, puis à huit heures, à partir de 1908, la durée quotidienne du travail dans les chantiers dont la température ordinaire dépasse 22° C., encore qu'ils fussent présentés comme constituant des « mines chaudes », le Gouvernement n'allait à rien moins qu'à réglementer, en fait, la durée du travail des travaux souterrains dans la majorité, pour ne pas dire la totalité, des houillères. Sa proposition était d'ailleurs complétée par une réglementation des heures supplémentaires ou longues coupes.

Le Parlement n'a pas voulu suivre le Gouvernement dans cette voie. Il s'est plus nettement tenu dans le système admis jusqu'ici

d'une limitation du travail exclusivement motivée pour des motifs de santé, sauf la stipulation relative à la durée de la remonte et de la descente.

Les nouvelles dispositions forment les paragraphes 93 *a*, à 93 *e*, de la loi des mines. Elles ne s'appliquent qu'aux travaux souterrains des mines de houille. Ce sont les suivantes :

La durée normale du travail de chaque ouvrier ne peut être prolongée de plus d'une demi-heure pour la descente et la remonte ; la durée du travail s'entendant du temps compris entre la fin de la descente et le commencement de la remonte (art. 93, *b*) (*).

La durée de travail ne peut être de plus de six heures dans les chantiers dont la température ordinaire — c'est-à-dire celle existant pendant la présence des ouvriers et avec l'aérage normal — dépasse 28° C. (art. 93, *c*).

Les postes supplémentaires, longues coupes (*Überschichten*) ou redoublages (*Nebenchischten*) ne sont interdits que dans les chantiers dont la température ordinaire dépasse 28° C. Partout ailleurs les longues coupes (*Überschichten*) sont licites. Toutefois il est stipulé qu'un repos de huit heures au moins doit, pour chaque ouvrier, séparer les postes réguliers ou les redoublages (*Nebenschichten*) (art. 93, *d*) (**).

Les dispositions nécessaires doivent être prises sur chaque mine en vue de permettre de relever, pour chaque ouvrier, le nombre et la durée des longues coupes (*Überschichten*) ou redoublages (*Nebenschichten*) par lui effectués dans les douze mois précédents (art. 93, *e*).

A ces dispositions spéciales s'ajoute une clause générale applicable à toutes les mines, de nature, il est vrai, quelque peu différente, qui a été ajoutée au paragraphe 197, en disposant ce qui suit :

L'*Oberbergamt* (autorité minière supérieure) peut, sur l'avis du Conseil de santé (*Gesundheitrat*) dans les cas où la santé des travailleurs l'exigerait, édicter les règlements nécessaires sur la durée, le commencement et la fin de la durée quotidienne du travail; des exceptions à ces règlements, permanentes ou tem-

(*) Le texte de la loi ne permet pas de bien distinguer si cette évaluation doit se faire par ouvrier ou, comme dans notre loi du 29 juin 1905, pour le poste entier, « depuis le dernier ouvrier descendant jusqu'au premier ouvrier remontant ».

(**) Il faut relever la distinction très nette entre les *Überschichten* et les *Nebenschichten*.

poraires, peuvent être accordées à certaines mines par l'*Oberbergamt*.

Le Conseil de santé, qui a été organisé par ce même texte, est constitué, par arrondissement d'*Oberbergamt*, sous la présidence du *Berghauptmann* (Président de l'*Oberbergamt*), de quatre membres désignés par le « Comité de la province » (*Provincialausschuss*), et choisis par ce Comité, deux parmi les exploitants et deux parmi les ouvriers des *Knappschaftsvereine* (*) qui sont élus par les ouvriers. Un médecin de Société de secours, désigné par l'*Oberbergamt*, prend part aux délibérations du Conseil avec voix consultative.

Les décisions prises par l'*Oberbergamt* en vertu de ces dispositions du paragraphe 197 peuvent être déférées, par la voie contentieuse, à un organisme spécial créé par la loi, le *Bergausschuss* ou « Comité des mines », et du *Bergausschuss* au « Tribunal administratif supérieur » (*Oberverwaltungsgericht*). Le « *Bergausschuss* » est constitué par district d'*Oberbergamt* du *Berghauptmann*, président, et de deux membres de l'*Oberbergamt* désignés par le Ministre du Commerce et de l'Industrie, et de quatre membres par province située dans le ressort de l'*Oberbergamt* désignés, dans chaque province, par le « Comité de province » (*Provincialausschuss*) parmi les habitants de ladite province.

Comité permanent des ouvriers. — Déjà, dans son article 80 *f*, la loi du 24 juin 1892 avait introduit dans la loi des mines le principe de la représentation permanente des ouvriers d'une entreprise. Ce n'était qu'une faculté que la loi avait entendu créer; et il n'en avait pour ainsi dire été fait usage nulle part. La loi du 14 juillet 1905 rend désormais cette représentation obligatoire par la constitution nécessaire, dans chaque entreprise qui occupe plus de 100 ouvriers, d'un Comité permanent à ce élu par les ouvriers, sauf les cas où les fonctions de ce Comité pourront être dévolues à des organismes de l'entreprise déjà existants et où les ouvriers seraient en majorité, à savoir : les directions de caisses de maladies (*Krankenkassen*) (**); les anciens des *Knappschaftsvereine* ou des *Knappschaftskrankenkassen* (***) ; les Comités per-

(*) Ce sont les anciennes caisses de secours régionales qui ont subsisté, quoique transformées par les nouvelles lois d'assurances.

(**) Les *Krankenkassen* sont les caisses industrielles, c'est-à-dire spéciales à l'entreprise, de la loi d'assurances contre la maladie.

(***) Les *Knappschaftskassen* sont les caisses antérieures aux lois d'assurances qui ont pu continuer à fonctionner sous le régime de ces lois.

manents qui auraient été déjà constitués en vertu de la loi du 24 juin 1892.

Le Comité permanent normal, qui doit comprendre au moins trois membres, peut être constitué par classe d'ouvriers ou par section de l'entreprise. Il est élu pour cinq ans au plus, au scrutin secret, par les ouvriers allemands majeurs, jouissant de leurs droits civiques, occupés depuis un an sans interruption dans l'entreprise. Pour être éligible il faut, en plus des conditions précitées, être âgé de trente ans, avoir travaillé trois ans sans interruption dans l'entreprise et savoir l'allemand.

Le Comité doit s'efforcer de maintenir la bonne entente entre les ouvriers ainsi qu'entre les ouvriers et l'exploitant.

Il a les fonctions suivantes :

Il désigne l'homme de confiance chargé de surveiller l'annulation des bennes ;

Il participe à l'administration des caisses de secours auxquelles sont versées les amendes ;

Il doit donner son consentement aux dispositions de l'ordre du travail relatives aux rapports des ouvriers avec les institutions existant dans l'exploitation ou fondées dans leur intérêt, ainsi qu'aux dispositions relatives à la conduite des ouvriers de moins de vingt et un ans hors de l'exploitation ;

Il donne son avis sur le règlement de travail ou ses modifications avant leur application.

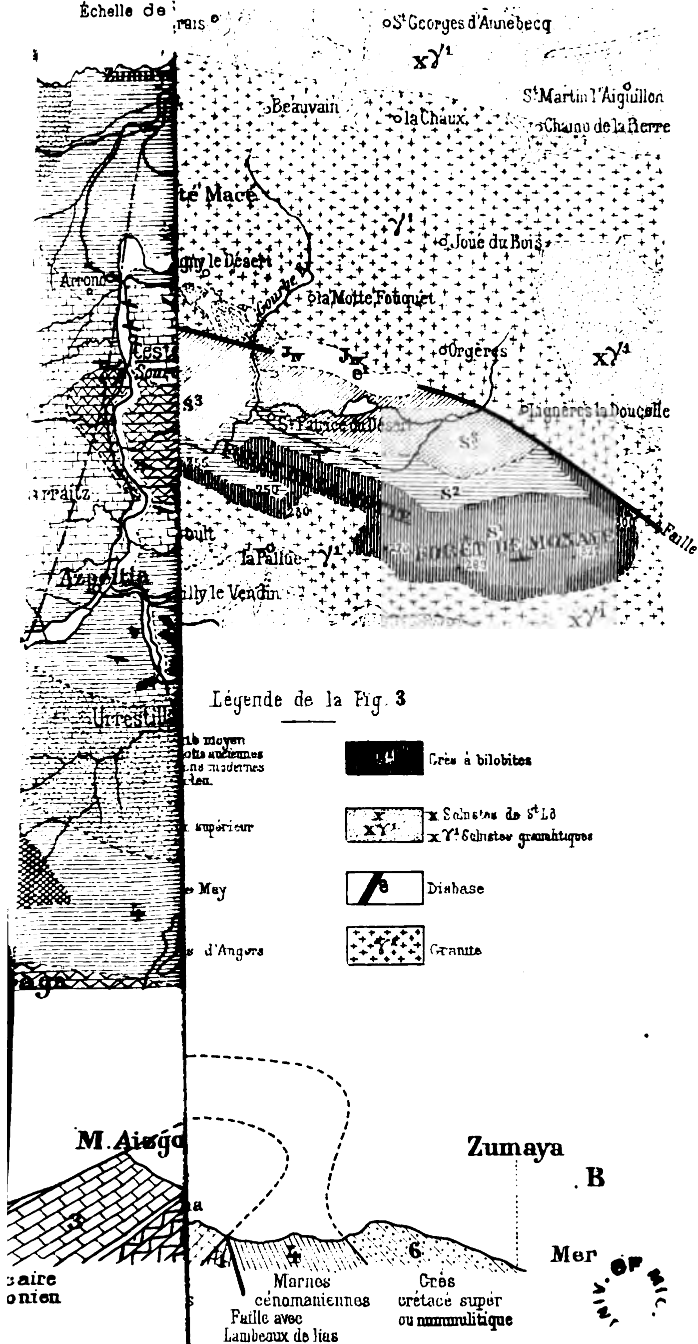
Le règlement de travail peut lui confier d'autres fonctions.

Il doit porter à la connaissance de l'exploitant, en y ajoutant son avis, les demandes, vœux et réclamations des ouvriers qui se rapportent aux conditions de l'exploitation et du travail.

Le Comité qui sort de sa compétence peut être dissous, par décision de l'*Oberbergamt*, après un avertissement infructueux. Après une seconde dissolution, l'*Oberbergamt* peut supprimer le Comité pour une durée d'un an au plus.

Ces décisions de l'*Oberbergamt* peuvent être déférées par la voie contentieuse au *Bezirksausschuss*, ou « Comité de district », qui est la section du *Bergausschuss*, ci-dessus mentionné, correspondant à une des provinces. Du *Bezirksausschuss* on peut en appeler devant le « Tribunal administratif supérieur ».

L. A.



L. Courtier, 43, rue de Dunkerque, Paris

PRINCIPES THÉORIQUES

DES

MÉTHODES D'ANALYSE MINÉRALE

FONDÉES SUR LES RÉACTIONS CHIMIQUES

Par M. G. CHESNEAU, Ingénieur en Chef des Mines,
Professeur d'analyse minérale à l'École nationale des Mines.

INTRODUCTION.

L'analyse minérale, dégagée au XVIIIe siècle de l'empirisme traditionnel des métallurgistes par le génie de Bergmann et de Lavoisier, assise sur des bases définitives au XIXe siècle par Gay-Lussac et Berzélius, a été l'outil indispensable qui a permis d'édifier les lois chimiques des masses et des volumes auxquelles obéissent les proportions des corps simples formant les composés définis : l'histoire des débuts de la docimasie se confond ainsi avec celle des progrès de la chimie générale à son origine (*). Mais, après que Berzélius eut apporté dans les opérations de la chimie analytique une rigueur qui apparaissait comme définitive, il semble que l'on ait considéré la docimasie comme un chapitre définitivement clos de la chimie générale ; ses liens avec celle-ci se sont détendus peu à peu, et l'on s'est accoutumé à la considérer plutôt comme un art de praticien que comme une science où les spéculations de la théorie peuvent trouver place.

(*) G. CHESNEAU, *l'Évolution de l'Analyse minérale* (*Revue scientifique*, 5e série, t. III, p. 321 et 357. Paris, 1905).

Les continuateurs immédiats de l'œuvre de Berzélius : Rivot, Fresenius, H. Rose, semblent, dans leurs traités, s'abstenir à dessein de rattacher aux conceptions de la chimie générale les méthodes qu'ils préconisent ; tous se bornent à l'exposé minutieux des détails opératoires, dont la nécessité, pour la précision des résultats, ne s'impose que comme une donnée de la pratique, sans rapport visible avec les lois générales de la chimie.

H. Sainte-Claire Deville a essayé, il est vrai, dès 1853, de réagir contre l'aversion des analystes pour toute discussion purement scientifique, en montrant dans un mémoire, capital dans l'histoire de la docimasie (*), comment l'étude systématique de la stabilité d'une classe de sels, les azotates, soumis à l'action de la chaleur, permet d'établir une méthode irréprochable de séparation des terres alcalino-terreuses d'avec le sesquioxyde de fer et l'alumine.

Cet exemple est resté longtemps sans imitateurs, et ce n'est que dans ces dernières années que, pour la première fois, un des maîtres de la chimie théorique moderne, W. Ostwald, a entrepris, dans un ouvrage devenu rapidement classique en Allemagne (**), de soumettre les méthodes de l'analyse minérale au contrôle des lois d'équilibre récemment établies.

La plupart de ces méthodes sont en effet fondées sur les doubles décompositions salines donnant lieu à des phénomènes d'équilibre entre deux états opposés, comme l'avait si justement pressenti Berthollet il y a un siècle, et comme l'ont définitivement établi les expériences des chimistes norwégiens Guldberg et Waage, celles de

(*) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXXVIII, p. 5 ; Paris, 1853.

(**) W. OSTWALD, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, Leipzick, 1894. Une traduction française par A. Hollard sur la 3e édition allemande en a été publiée sous le titre : *les Principes scientifiques de la Chimie analytique* (Paris, C. Naud, éd., 1903).

W. Ostwald et de plusieurs autres auteurs, ainsi que les recherches thermochimiques de Thomsen et de M. Berthelot. Guidés par les conceptions théoriques de H. Sainte-Claire Deville, Van't Hoff et H. Le Châtelier ont montré que la loi à laquelle obéissent les doubles décompositions salines peut être déduite des principes de la thermodynamique appliqués aux équilibres chimiques.

Les réactions utilisées en analyse ne doivent donc pas être considérées, dans beaucoup de cas, comme absolument complètes, même quand il se produit un précipité insoluble et que la réaction peut ainsi paraître totale ; ces lois nouvelles nous apprennent qu'il peut échapper à l'analyste, trompé par cette insolubilité, des proportions notables de l'élément qu'il doit doser d'après le poids du précipité obtenu. Sans doute les travaux de Berzélius et de ses continuateurs ont déjà permis de résoudre empiriquement dans de nombreuses méthodes le problème consistant à faire tendre la réaction dans le sens de la transformation pratiquement totale ; mais il n'est pas douteux que les théories récentes sur les équilibres, qui seules permettent de comprendre la raison d'être de ces procédés, n'arrivent à en mieux préciser les conditions d'emploi.

Le but que doit poursuivre l'analyse minérale ne consiste donc pas seulement à accroitre le nombre des méthodes en allongeant la liste des précipités insolubles, mais aussi, et surtout, à augmenter la rigueur de celles déjà connues en recherchant à la lumière des théories physico-chimiques récentes les conditions qui rendent les réactions aussi complètes que possible. Le moment semble venu pour elle d'entrer dans cette voie, sous l'impulsion des exigences de l'industrie, qui s'efforce de plus en plus de varier les qualités des métaux usuels par l'introduction d'éléments étrangers en quantité infinitésimale, très exactement dosée.

Ainsi se trouve resserré le lien qui rattache la docimasie à la chimie générale.

A l'exemple de l'illustre chef de l'école physico-chimique allemande, je me suis efforcé d'appliquer dans mon enseignement à l'École des Mines ces théories nouvelles à l'examen critique des procédés de l'analyse minérale; mais, en avançant dans cette étude, j'ai été conduit à adopter une méthode différente de celle qui est préconisée par cette école. Le point de départ de la théorie de W. Ostwald, basée sur les phénomènes de l'électrolyse, consiste à attribuer aux solutions salines une composition hypothétique en éléments ou groupes d'éléments appelés *ions*, qui sont les seuls agents actifs des doubles décompositions salines; cette théorie purement *électrolytique* m'est apparue en contradiction avec un nombre de plus en plus grand de faits solidement établis par l'expérience, et il m'a semblé préférable, pour la discussion des procédés de l'analyse minérale, d'employer une méthode, que j'appellerai *calorimétrique*, ne faisant appel qu'aux phénomènes calorifiques en jeu dans des réactions manifestes, et aux lois déduites des principes de la Thermodynamique.

Mon éminent collègue, M. H. Le Châtelier, a bien voulu me permettre de développer ces principes devant le public du Collège de France dans sa chaire de chimie minérale, comme professeur remplaçant, pendant le premier semestre 1904-1905. Le travail que je présente ici reproduit les leçons que j'ai consacrées aux méthodes fondées sur les réactions chimiques proprement dites. J'ai laissé de côté les parties de ce cours ayant trait aux méthodes basées sur l'électrolyse, la spectroscopie, la micrographie, etc., dont la théorie rentre plus spécialement dans le domaine de la physique, et se trouve déjà développée dans nombre d'excellents traités.

Plan du travail. — Les procédés d'analyse par réaction chimique consistent en général à amener successivement chaque élément à l'état de composé défini dans un système final formé de phases distinctes dont la nature se prête aisément à une séparation par des procédés purement mécaniques.

Pour obtenir par voie chimique de semblables systèmes, on peut s'adresser soit à des réactions irréversibles telles que des phénomènes d'oxydation par voie sèche ou par voie humide, de décomposition pyrogénée de sels, etc., soit à des réactions réversibles par double décomposition saline, choisies parmi celles où l'équilibre peut être obtenu dans le sens d'une réaction pratiquement complète.

Ces deux catégories de réactions reposant sur des principes distincts, il convient d'étudier successivement les méthodes fondées sur chacune d'elles. Toutefois, dans le cas, de beaucoup le plus fréquent, où le système final est un précipité formé au sein d'un liquide, les deux genres de méthodes comportent la même discussion au point de vue des conditions nécessaires pour obtenir le précipité à l'état pur. Le plan de notre étude sera donc le suivant :

Dans le chapitre I, on examinera l'influence de l'état physique des précipités (grosseur des grains, état cristallin, état colloïdal) sur leur purification par lavage.

Dans le chapitre II, on étudiera les principes théoriques en jeu dans les méthodes fondées sur les réactions irréversibles, puis l'on fera l'application de ces principes à quelques méthodes spéciales choisies comme types parmi les plus importantes de cette catégorie.

L'étude des méthodes fondées sur les réactions réversibles, par double décomposition saline, sera faite ensuite d'après le même plan, mais avec une étendue beaucoup plus considérable, en raison de leur rôle prépondérant en analyse minérale. De plus, il nous a paru nécessaire d'exposer la théorie *électrolytique* à la suite de notre méthode

calorimétrique et d'indiquer les raisons expérimentales nous paraissant militer en faveur de la seconde. Dans ces conditions, le chapitre III sera consacré à l'étude des principes en jeu dans les réactions réversibles d'après la méthode calorimétrique; le chapitre IV, à l'exposé de la théorie électrolytique de ces réactions, et le chapitre V, à la comparaison des deux méthodes.

Dans le chapitre VI, nous établirons la théorie des procédés généraux permettant de rendre les précipités aussi complets que possible dans les doubles décompositions salines, et inversement de mettre en solution des précipités insolubles dans l'eau.

Enfin, dans le chapitre VII et dernier, nous ferons l'application des principes établis dans les chapitres précédents à quelques méthodes particulières fondées sur les doubles décompositions salines.

Dans cette étude, nous supprimerons tout développement sur l'établissement des lois chimiques de l'énergie déduites des principes de la Thermodynamique, en renvoyant aux ouvrages ou mémoires spéciaux publiés sur ce sujet, et nous nous contenterons d'en faire l'application aux réactions employées en analyse minérale.

CHAPITRE I.

INFLUENCE DE L'ÉTAT PHYSIQUE DES PRÉCIPITÉS SUR LEUR PURIFICATION PAR LAVAGE.

I. — LAVAGE DES PRÉCIPITÉS.

L'opération la plus fréquente en analyse minérale consiste à produire dans un liquide homogène un précipité insoluble, contenant sous forme de composé défini l'un

des éléments à doser, et à le séparer de l'eau-mère par filtration à travers une paroi poreuse dont les pores soient assez grands pour laisser passer le liquide et assez petits pour retenir toutes les particules solides. Comme corps filtrants, on emploie, en analyse minérale, le papier Berzélius ou l'amiante, en diminuant parfois la grandeur des pores par divers artifices (tels que le colmatage par une substance gélatineuse, représentant une matière à pores encore plus étroits que le filtre) et en accélérant au besoin l'écoulement du liquide par l'élévation de température qui diminue la viscosité, et par une dépression sous le corps filtrant, ce qui accélère sa vitesse.

La simple filtration du mélange d'un solide et d'un liquide ne peut donner une séparation exacte parce que le solide reste mouillé par le liquide et en retient ainsi une certaine quantité par suite de la viscosité du liquide et de l'attraction (capillarité) du solide et du liquide. On peut admettre d'une façon approximative que la quantité du liquide ainsi retenu par mouillage est proportionnelle à la surface totale des grains, et il est alors facile de calculer que, pour un même poids de corps solide, cette quantité est directement proportionnelle à la finesse du grain : c'est ce qui explique que, pour les corps gélatineux qui représentent le maximum de finesse des précipités (grains invisibles au microscope sous les plus forts grossissements), le liquide de mouillage soit continu.

La séparation du liquide et du solide formant le mélange hétérogène initial ne peut donc être complète qu'à la condition de déplacer le liquide primitif par un autre liquide dans lequel les particules solides soient insolubles, tandis que le liquide primitif y soit soluble : c'est à quoi l'on arrive par l'opération du *lavage*.

Le liquide servant au lavage doit être facile à expulser ultérieurement par simple évaporation; celle-ci doit être faite en général à une température supérieure au point

d'ébullition de ce liquide, car l'on sait que la tension de vapeur d'un liquide mouillant la surface du solide est, à cause de la capillarité, très inférieure à celle du même liquide pris en masse.

Théoriquement, si un précipité n'avait aucune action physique sur les impuretés en solution dans l'eau mère, il suffirait d'un nombre très restreint de lavages pour le purifier complètement. Dans ce cas, en effet, le volume v du liquide de mouillage imprégnant le filtre et le précipité est constant, et à chaque addition du liquide de lavage il se dilue d'une façon uniforme dans le volume V de l'ensemble du liquide; les impuretés du liquide de mouillage sont donc ramenées à chaque addition à la fraction $\frac{v}{V}$ du poids qu'elles avaient après égouttage du liquide précédent, en sorte que, après n additions de liquide de lavage, les impuretés sont réduites à la fraction $\left(\frac{v}{V}\right)^n$ de leur valeur initiale. On voit ainsi que le résidu d'impuretés sera d'autant plus faible que n est plus grand, et V plus considérable par rapport à v. Pour diminuer v, on part de poids de précipités aussi faibles que le comporte le degré de précision des balances comparé à celui de l'exactitude que l'on désire obtenir, et on prend des filtres de faible surface; mais, en diminuant celle-ci, on réduit forcément le volume du liquide de lavage dans une proportion plus grande encore, ce qui agit en sens inverse du résultat à atteindre; pratiquement, on proportionne la grandeur du filtre à celle du volume du précipité de telle sorte que v ne dépasse pas autant que possible le dixième environ du volume total V du liquide que peut contenir le filtre. Partant de là, si l'on pose $\frac{v}{V} = \frac{1}{10}$, on voit qu'il suffit de quatre lavages seulement pour que les impuretés retenues par le filtre et le précipité soient

réduites au $\frac{1}{10.000}$ de leur valeur initiale, ce qui est largement suffisant en pratique.

Phénomènes d'absorption et d'entrainement. — L'expérience prouve malheureusement que, dans la plupart des cas, la purification est beaucoup moindre que ne l'indique le raisonnement précédent, et qu'il faut un nombre beaucoup plus grand de lavages pour obtenir un degré de pureté acceptable. Par suite d'une attraction qui s'exerce entre les corps solides et les corps dissous à la surface de contact, le liquide imprégnant le précipité et le filtre retient une proportion d'impuretés plus grande que le liquide qui a filtré, au lieu d'avoir la même concentration en impuretés comme nous l'avons supposé plus haut; il y a *absorption* ou *entraînement* des impuretés dissoutes par le précipité, en sorte que, d'une part, la quantité d'impuretés restant après chaque lavage est plus grande que celle que nous avons admise, et la quantité enlevée pendant chaque lavage, plus faible.

Ces phénomènes d'absorption ont été signalés pour la première fois d'une façon très précise par H. Sainte-Claire Deville dans le mémoire précité : « Les procédés de la voie humide, dit-il, sont souvent entachés d'une cause d'erreur sur laquelle l'attention des chimistes n'a pas été suffisamment fixée jusqu'ici, le phénomène de l'*entraînement* des matières solubles par les matières insolubles au moment où elles se forment. Toutes les fois qu'un corps solide, en se séparant au milieu d'une dissolution, prend la forme d'un précipité volumineux, il entraîne avec lui, en proportion souvent assez forte, une partie des matériaux hétérogènes que contient la liqueur. Ce fait est bien connu pour l'alumine, le sesquioxyde de fer, lorsqu'on veut les séparer de la chaux, de la magnésie, du manganèse, etc..., et même de la potasse... Il est

difficile de dire à quel état se trouvent l'une par rapport à l'autre la matière précipitée et la matière entraînée : mais on peut les comparer au charbon animal et à une matière colorante qui, certainement, ne se combinent pas entre eux à la manière des composés bien définis. Ce sont ces faits que M. Chevreul fait dépendre de l'affinité capillaire. »

Nous verrons plus loin, à propos des corps colloïdaux, que les travaux plus récents ont peu ajouté aux vues très justes de H. Sainte-Claire Deville sur l'entraînement des corps dissous par les précipités. Cet entraînement est particulièrement marqué avec les solutions alcalines et à un degré moindre avec les acides et les sels neutres ; il se manifeste d'autant plus que les précipités sont plus fins, et atteint son maximum avec les corps de consistance gélatineuse. Le papier des filtres lui-même a un très grand pouvoir absorbant vis-à-vis des solutions alcalines : l'expérience suivante, citée par W. Ostwald (*loc. cit.*), en est un exemple frappant. Une goutte d'eau de baryte étalée sur du papier filtre se dépouille de la substance alcaline qui reste absorbée par le papier au centre du cercle formé par le liquide, tandis que ce n'est plus que de l'eau pure qui chemine vers l'extérieur. Il suffit, pour le constater, de cerner par un trait de crayon le disque mouillé quand la goutte a fini de s'étaler et d'arroser le papier de phtaléine que les alcalis colorent en rose : le centre seul du disque donne la coloration caractéristique des alcalis.

Il résulte de ces phénomènes d'absorption que, si l'on a à doser sur une fraction déterminée d'un volume de liquide un corps dissous dans celui-ci, et qu'on soit obligé de séparer au préalable un corps solide en suspension par filtrage, il est nécessaire de rejeter les premières portions du filtrat, parce qu'elles sont appauvries en corps dissous par l'influence absorbante du filtre. Celui-ci atteint

d'ailleurs très vite son état d'équilibre, et la solution au bout de quelques instants a la même concentration que la solution versée sur le filtre.

Pour les mêmes raisons, si le corps solide a un pouvoir absorbant considérable sur le corps dissous dans le liquide, et qu'il s'agisse de doser le corps dissous sur une partie aliquote de la liqueur, on doit, sous peine d'avoir des dosages trop faibles, opérer sur le liquide trouble en mettant en suspension chaque fois tout le précipité dans le liquide par agitation : c'est une précaution qu'il est par exemple nécessaire d'observer dans l'essai chlorométrique du chlorure de chaux, qui, dissous dans l'eau, donne un abondant résidu d'hydrate de chaux solide ayant un pouvoir absorbant considérable vis-à-vis de l'hypochlorite de chaux en solution.

En raison de ces phénomènes, on ne peut donner, en définitive, d'autre règle pratique pour purifier le plus possible un précipité que de répéter les lavages aussi longtemps qu'on peut déceler dans le filtrat, par des réactifs appropriés, l'impureté qu'il s'agit d'éliminer.

Tout ce que nous avons dit sur la filtration s'applique au lavage par décantation, basé sur le même principe que la filtration, mais moins rapide parce que le résidu d'impuretés laissé après chaque lavage a en général une valeur relative beaucoup plus grande que dans la filtration, et qu'il faut renouveler le liquide de lavage un nombre de fois beaucoup plus grand que dans la filtration pour arriver au même degré de purification. L'emploi d'appareils centrifuges permettant de tasser fortement les précipités au fond des vases de décantation, et de décanter à chaque fois la presque totalité du liquide, permet dans quelques cas le lavage complet par décantation.

II. — ACCROISSEMENT DE LA GROSSEUR DES GRAINS DANS LES PRÉCIPITÉS CRISTALLINS.

Comme conséquence des considérations précédentes, il y a intérêt, au point de vue de la bonne marche d'une filtration, à ce que les grains des précipités soient suffisamment gros, et, s'ils sont de consistance colloïdale, à ce qu'ils soient le moins gélatineux possible.

L'expérience a montré depuis longtemps que l'on arrive a augmenter très notablement la grosseur des grains en laissant reposer le précipité dans le liquide même où il s'est produit, de préférence à chaud. Il en résulte, si le précipité est de nature cristalline, une disparition des cristaux les plus petits et un accroissement des cristaux les plus gros, d'autant plus rapide que la température est plus élevée : c'est ainsi que certains précipités, trop fins au moment de leur formation pour être filtrés, comme le sulfate de baryte, l'oxalate de chaux, qui traversent le papier quand ils viennent d'être précipités, se filtrent aisément après une digestion plus ou moins prolongée dans l'eau-mère chaude. Pour les corps précipités à l'état amorphe gélatineux, il y a généralement tendance, dans les mêmes conditions, à la production de flocons plus denses se prêtant mieux à la filtration.

Ce n'est que dans ces dernières années qu'ont été élucidées les causes pour lesquelles la grosseur des grains des corps insolubles s'accroît par digestion dans l'eau-mère, savoir : 1° l'influence de la finesse des grains sur la solubilité ; 2° l'effet de la tension superficielle existant à la surface de séparation du liquide et des grains. Nous les étudierons successivement en insistant surtout sur la première, qui se fait sentir le plus rapidement et est, par suite, la plus importante en chimie analytique.

Influence de la finesse des grains sur la solubilité. — Des expériences récentes de W. Ostwald, confirmées par celles du chimiste américain G. Hulett, ont démontré que la solubilité d'un corps solide dans un solvant ne dépend pas seulement de la température, mais est aussi en rapport avec la dimension des particules solides qui sont en contact avec la solution, et est plus grande pour les particules extrêmement fines que pour les grains dépassant une grosseur déterminée.

Le point de départ de la découverte de ce phénomène a été l'étude comparative des oxydes rouge et jaune de mercure, faite en vue de déterminer si ces oxydes sont dimorphiques, comme les iodures, ou non. W. Ostwald ayant constaté que la chaîne galvanique :

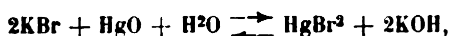
Mercure	Oxyde rouge de mercure Potasse dissoute	Oxyde jaune de mercure Potasse dissoute	Mercure

ne donne lieu qu'à des courants insensibles, en avait conclu (*) que les deux variétés d'oxyde de mercure sont identiques, non seulement au point de vue chimique [comme tendaient déjà à le faire croire les études calorimétriques de R. Varet (**), montrant que la transformation d'une variété dans l'autre ne produit aucun effet thermique], mais encore au point de vue physique, et ne diffèrent que par la grosseur des particules.

Ces conclusions ayant été contestées par E. Cohen (***), qui trouvait dans les faibles courants déterminés par la chaîne galvanique précitée un motif suffisant pour affirmer l'isomérie et non l'identité des deux oxydes de mercure, W. Ostwald a été conduit à penser que la différence de potentiel produite par les lessives de potasse contenant

(*) W. Ostwald, *Zeitschrift für phys. Ch.*, t. XVII, p. 183 ; 1895.
(**) R. Varet, *C. R.*, t. CXX, p. 622 ; 1895.
(***) E. Cohen, *Zeitschrift für phys. Ch.*, t. XXXIV, p. 69 ; 1900.

les deux variétés d'oxydes était due à une différence de solubilité tenant à ce que l'oxyde jaune est en grains plus fins que l'oxyde rouge. Pour le démontrer, W. Ostwald (*) s'est adressé à la réaction d'équilibre :



$$2KBr + HgO + H^2O \rightleftarrows HgBr^2 + 2KOH,$$

dans laquelle 7 p. 100 environ du bromure de potassium sont transformés en potasse, facile à déterminer par un essai alcalimétrique. La solution normale de bromure était versée avec l'oxyde de mercure dans des flacons en verre placés dans des tambours rotatifs dont le mouvement assurait la dissolution à saturation de l'oxyde de mercure ; en ajoutant des grenats dans les flacons, on pouvait pulvériser très finement, par une rotation prolongée, l'oxyde rouge de mercure, dont la couleur se rapprochait en même temps de celle de l'oxyde jaune. On a ainsi obtenu les limites suivantes :

7,17 p. 100 de KBr transformé en KOH avec l'oxyde rouge, et 7,68 avec l'oxyde jaune ; cette limite a atteint 8,10 avec l'oxyde rouge mélangé de grenats, cet accroissement par rapport à l'oxyde jaune tenant sans doute à ce que la finesse des grains est encore plus grande avec l'oxyde rouge ainsi trituré. Il s'agit d'ailleurs bien là d'un véritable équilibre, car, en mélangeant de l'oxyde rouge à une solution saturée par l'oxyde jaune, on abaisse la limite de 7,68 à 7,32, limite très voisine de 7,17 que donne l'oxyde rouge, l'écart tenant à ce qu'il se forme là de l'oxyde en poudre fine, précipité de la liqueur sursaturée, circonstance qui ne se rencontre pas dans l'opération inverse ; en tout cas, la diminution de concentration franchement accusée en présence des gros grains de l'oxyde rouge écarte toute idée de faux équilibre.

Ces expériences montrent, d'une façon irréfutable, que

(*) W. OSTWALD, *ibidem*, p. 495.

l'accroissement de finesse du grain de l'oxyde rouge de mercure par trituration prolongée augmente sa solubilité dans KBr normal d'environ 13 p. 100. Avec d'autres corps peu solubles dans l'eau, W. Ostwald a obtenu des accroissements de solubilité dans le sens prévu, quoique moindres : 0,9 p. 100 avec l'oxalate de chaux, 1 p. 100 avec le chlorure de plomb.

Les vues de W. Ostwald ont été confirmées peu après, d'une façon peut être encore plus frappante, par les études sur la solubilité dans l'eau du gypse et du sulfate de baryte entreprises par G. Hulett, professeur à l'Université de Michigan (*). La méthode employée par ce savant consiste à projeter le sel porphyrisé en poudre extrêmement fine dans une solution saturée au préalable par contact prolongé avec le même corps en gros cristaux, et à observer la conductibilité électrique qui augmente immédiatement par la dissolution des particules très fines sursaturant le liquide, puis diminue ensuite peu à peu pour retomber à la valeur initiale au bout de quelques jours : en comparant les conductibilités maxima ainsi obtenues avec des grains de différentes grosseurs à celles de solutions de titre connu, on peut en déduire facilement la solubilité correspondant à chaque grosseur de grain. G. Hulett a ainsi obtenu, à 25°, une augmentation de solubilité de 19 p. 100 pour le gypse par rapport à la solution saturée normale, qui contient 2gr,085 de SO^4Ca anhydre par litre, alors que la solubilité s'élève à 2gr,476 avec le gypse porphyrisé; en observant les grains de gypse avec un microscope muni d'un micromètre, il a constaté que les grains les plus fins n'augmentant pas la solubilité ont une grosseur égale à 2 μ, et que, dans les poudres les plus fines augmentant la solubilité, il n'y a pas de grains inférieurs à 0,2 μ, la grosseur moyenne

(*) G. Hulett, *Zeitsch. für phys. Chem.*, t. XXXVII, p. 385; 1901.

étant de 0,3 μ : c'est donc l'abaissement de grosseur de 2 μ à 0,3 μ qui produit l'accroissement de 19 p. 100 dans la solubilité.

Avec le sulfate de baryte, l'influence de la finesse du grain sur la solubilité est encore plus accusée : le sel précipité à l'ébullition, dont les grains ont 1,8 μ en moyenne, donne la solubilité ordinaire de $0^{gr},00229$ par litre; ce précipité porphyrisé aussi fin que possible (jusqu'à 0,1 μ) donne une solubilité de $0^{gr},00415$, et même 0,0046 en l'agitant avec de la poudre de quartz ; enfin le sulfate naturel porphyrisé, qui fournit des grains encore plus fins, a donné une solubilité de $0^{gr},00618$ par litre, soit un accroissement de 160 p. 100 par rapport à la solution normale saturée.

Ces expériences mettent hors de doute l'augmentation de solubilité par finesse du grain à partir d'une certaine limite de grosseur ε, variable suivant les corps, mais toujours de l'ordre de grandeur du *micron* μ ou millième de millimètre. Le mécanisme de ce phénomène, en contradiction apparente avec les idées habituelles sur la constance du coefficient de solubilité des corps, peut se concevoir assez simplement de la façon suivante.

Les forces en jeu dans l'équilibre des corps au contact de leur solution saturée (cohésion, tension de surface, pression osmotique) n'ont d'action qu'à des distances extrêmement petites, et ne se font sentir par suite que dans une zone extrêmement mince à la surface de contact du solide et du liquide : la même solution peut donc être en équilibre avec des grains de grosseurs différentes, pourvu que cette grosseur dépasse une certaine limite déterminée ε, et l'on a alors le phénomène habituel de la *saturation*, indépendant de la dimension des fragments du corps solide en contact avec la solution saturée, et en rapport seulement avec la pression extérieure et la température. Mais, si l'on introduit dans le liquide ainsi saturé

un grain de dimension inférieure à ε, les forces qui dans ce grain (cohésion) font équilibre à l'action du liquide ont une valeur plus faible que dans les gros fragments ; le grain $< \varepsilon$ n'est donc plus en équilibre avec la solution saturée, et l'on conçoit qu'il se dissolve. Mais alors le liquide devient *sursaturé* par rapport aux fragments $> \varepsilon$, et la matière dissoute du petit grain ira se déposer plus ou moins vite sur les fragments $> \varepsilon$.

Si donc tous les fragments du solide sont $< \varepsilon$, la solution pourra atteindre une concentration supérieure au coefficient de solubilité habituel — sans qu'il soit besoin d'invoquer deux états d'hydratation différents du sel comme pour le sulfate de soude — et elle sera sursaturée ; si, au contraire, il y a des fragments les uns plus gros, les autres plus petits que ε, ces derniers finiront par se dissoudre, et leur matière ira grossir les plus gros, jusqu'à ce que tous les grains aient une dimension $\geqq \varepsilon$.

La première de ces deux conditions est celle qui doit être réalisée dans le cas où certains précipités anhydres ne se forment pas immédiatement, malgré leur insolubilité presque complète : le corps insoluble se produit tout d'abord en grains beaucoup plus fins que ε et reste en solution sursaturée ; ce n'est qu'au moment où cet équilibre instable est détruit par une cause quelconque, l'élévation de température, l'évaporation à sec du liquide sur le pourtour de sa surface, etc., que le précipité commence à apparaître et devient alors rapidement complet. Tel est le cas de l'acide sulfurique que l'on veut précipiter en solution très diluée par le chlorure de baryum : la solution reste souvent limpide pendant un temps quelquefois fort long, au bout duquel on voit le précipité se produire subitement. Il en est de même du soufre produit par la décomposition de l'hyposulfite de soude par HCl, et qui donne une solution jaune instable se résolvant brusquement, au bout d'un délai dépendant de la concen-

tration et de la température, en un précipité très fin de soufre.

C'est la deuxième condition (grains les uns plus gros, les autres plus petits que ε) qui est réalisée le plus souvent dans la formation des précipités très fins, sulfate de baryte, oxalate de chaux, etc., obtenus en liqueurs de concentrations moyennes; en laissant reposer longtemps le précipité au sein de l'eau-mère, on laisse aux grains $< \varepsilon$ le temps de se redissoudre et d'accroître les grains $\geqq \varepsilon$, cet accroissement des grains les plus gros étant d'ailleurs d'autant plus rapide que la température est plus élevée, en raison de la rapidité plus grande à chaud qu'à froid dans la diffusion des molécules dissoutes.

C'est vraisemblablement dans un phénomène du même ordre qu'il faut chercher l'explication de l'attaque beaucoup plus aisée et rapide des silicates par les acides et même par l'eau, du wolfram par l'eau régale, du fer chromé par le peroxyde de sodium fondu, etc., quand ces corps sont réduits en poudre extrêmement fine par porphyrisation au mortier d'agate et passage au tamis de soie. L'action chimique de l'eau sur les silicates alcalino-plombeux (employés comme émaux translucides sur or ou cuivre), suivant la grosseur des fragments, donne en effet, ainsi que je l'ai constaté, des phénomènes de tous points comparables à l'accroissement de solubilité par la finesse du grain. L'émail en gros grains peut être conservé pendant des années sous l'eau sans subir de décomposition sensible; si on le broie finement, et qu'on le met en suspension dans l'eau, les grains les plus fins sont instantanément décomposés par celle-ci, qui leur enlève une partie de l'alcali et les rend opaques, tandis que les grains les plus gros restent translucides et inaltérés. Le phénomène est particulièrement net avec des émaux très foncés (émaux bleus à l'oxyde de cobalt par exemple), où l'on voit, après agitation et repos, les grains se classer en

deux couches très distinctes : au fond, les grains les plus gros, inaltérés, de couleur foncée ; au-dessus, un dépôt blanc formé par les grains les plus fins, décomposés par l'eau et dévitrifiés (*). L'examen micrographique de la poudre d'émail ainsi conservée sous l'eau pendant plusieurs années m'a montré que les grains les plus fins restés inaltérés par l'eau ont une dimension $\geqq 2\ \mu$.

Influence de la tension superficielle sur l'accroissement de grosseur des grains. — La seconde cause qui tend à faire croître les grains les plus volumineux aux dépens des plus petits, même après que la sursaturation due à la finesse du grain a été détruite, est la tension superficielle qui doit exister à la surface de séparation entre le précipité et l'eau-mère — même sans aucune action dissolvante en jeu — comme celle que l'on constate à la surface de séparation de deux fluides non miscibles et qui produit les phénomènes de capillarité : cette tension superficielle tend à diminuer le plus possible la somme des surfaces existantes, de manière à faire occuper à un même volume du corps la plus petite surface possible.

On peut constater cette influence plus facilement que sur des précipités en agitant violemment deux liquides non miscibles dans une fiole : l'émulsion de fines gouttelettes d'apparence homogène, ainsi produite, finit par se résoudre en deux masses uniques, ou tout au moins en grosses gouttes nettement séparées. C'est un phénomène bien connu pour les mélanges d'eau et d'huile, d'eau et de mercure : là on peut invoquer la différence de densité comme aidant à cette liquation ; mais on le produit tout

(*) Ce phénomène de *dévitrification* est bien connu des fabricants d'émaux de Limoges. Les praticiens l'attribuent à l'action du *broyage* seul, explication inexacte, car les grains les plus fins broyés à sec restent translucides, et c'est l'action chimique de l'eau seule qui produit cet effet que ne donnent pas la benzine, le pétrole, etc.

aussi bien avec une émulsion d'eau et d'aniline, qui ont sensiblement la même densité, et qui donne après repos de grosses gouttes d'aniline flottant à diverses hauteurs dans l'eau (*).

C'est cette tension au contact des solides et des liquides qui explique l'accroissement bien connu des gros cristaux aux dépens des petits dans les sels solubles au contact d'une solution saturée. Gauss a donné une théorie mathématique de ce phénomène ; P. Curie en a présenté une théorie élémentaire dans un très intéressant mémoire sur la formation des cristaux et sur les constantes capillaires de leurs différentes faces (**), dont nous nous contenterons d'indiquer ici les conclusions.

Si l'on considère plusieurs surfaces de séparation S, S_1, S_2, ..., de constantes capillaires A, A_1, A_2, ..., limitant un corps, la forme stable sera celle qui donnera un minimum pour la quantité $AS + A_1S_1 + A_2S_2$, ... S'il s'agit d'un ensemble de plusieurs cristaux, dont chacun possède la forme la plus stable, l'ensemble des cristaux aura une énergie de surface minimum lorsque leur surface totale sera le plus petite possible, c'est-à-dire lorsque tous les cristaux seront réunis en un seul.

Une tension analogue doit exister à la surface de contact des précipités chimiques et de leur eau-mère ; comme ces précipités représentent des cristaux de sels de solu-

(*) Ostwald (*loc. cit.*) indique l'expérience suivante pour démontrer l'influence de la tension superficielle sur la diminution des surfaces d'un même poids d'un corps : on souffle aux extrémités de deux tubes en verre, qu'on peut faire communiquer ensemble, deux bulles de savon, une grosse et une petite, la communication entre les deux tubes étant bouchée. Le gaz intérieur étant dans chacune des bulles en équilibre avec la pression extérieure, il semble que, si l'on met les deux bulles en communication, il ne doive se produire aucun changement ; or il n'en est rien : la plus petite bulle diminue de volume et disparaît, tandis que l'autre grossit.

(**) P. Curie, *Bull. de la Soc. minéralogique de France*, t. VIII, p. 145 ; 1885.

bilité très faible, mais jamais nulle, il peut se produire par l'intermédiaire du liquide environnant des échanges continuels entre les particules solides, et les cristaux les plus gros s'accroissent plus ou moins vite aux dépens des plus petits, même quand ceux-ci ont une dimension $> \varepsilon$, tout comme dans un cristallisoir contenant de petits cristaux d'alun au contact d'une eau-mère où l'on a suspendu un gros cristal : on voit disparaître peu à peu les petits cristaux dont la matière vient accroître le gros. Il y a lieu d'ailleurs de remarquer que, avec les précipités dits *insolubles*, utilisés en chimie analytique, ces phénomènes se passent avec une lenteur beaucoup plus grande qu'avec les cristaux de sels très solubles, et l'on n'a jamais à craindre en pratique que les cristaux grossissent au point de retenir de l'eau-mère mécaniquement interposée : aussi doit-on toujours laisser les précipités en digestion aussi prolongée que possible dans leur eau-mère, de préférence à chaud pour faciliter les échanges entre les petits grains et les gros.

III. — PRÉCIPITÉS AMORPHES COLLOÏDES ET PSEUDO-SOLUTIONS.

Un très grand nombre des précipités utilisés en analyse minérale se présentent sous une forme amorphe gélatineuse : tels sont les hydrates métalliques de fer, aluminium, chrome, nickel, etc., la plupart des sulfures métalliques, la silice, le fluosilicate de potassium, etc. Les phénomènes d'absorption s'y manifestent avec une énergie particulière, et leur purification par lavage est par suite très difficile, d'autant plus qu'ils obstruent facilement les pores des filtres et que leur filtration est très lente.

Mais cette lenteur, qui ne serait pas un obstacle insurmontable à leur purification, n'est pas le seul inconvé-

nient que présentent ces corps en analyse chimique. D'abord, dans certains cas, l'absorption des matières solubles de l'eau-mère par le précipité gélatineux est tellement énergique que, si prolongés que soient les lavages à l'eau pure, on ne peut pas éliminer les dernières traces des impuretés qui paraissent former avec le précipité une solution solide, ou même une combinaison insoluble dans l'eau ; tel est par exemple le cas de l'hydrate de nickel précipité par la potasse qui retient toujours quelques centièmes d'alcali, du sulfure de manganèse précipité par les sulfures alcalins en présence de sels de chaux, de l'oxyde de manganèse précipité par la potasse en présence du brome qui retient une proportion considérable d'alcali, etc.

En second lieu, ces précipités gélatineux ont presque toujours la propriété de former avec l'eau pure une solution intermédiaire entre les solutions proprement dites que donnent les corps cristallisés solubles, tels que le sel marin ou le sucre de canne, et les mélanges troubles produits par les corps insolubles sous forme de particules très fines en suspension dans l'eau. Ces solutions particulières des corps gélatineux qu'on, appelle *pseudo-solutions* ou *solutions colloïdales* (*), traversent tous les filtres ; elles sont souvent instables, mais, dans beaucoup de cas se rencontrant fréquemment en analyse minérale, elles peuvent tenir indéfiniment les corps gélatineux en suspension : les types de ces pseudo-solutions de corps gélatineux minéraux sont les solutions d'hydrates métalliques obtenues par Graham au moyen de la dialyse des sels minéraux en solutions étendues.

Ces solutions colloïdales sont détruites, comme nous allons voir, par la présence des acides et sels minéraux qui rassemblent la matière gélatineuse sous forme de flo-

(*) Dans les travaux récents sur les corps colloïdes et les solutions colloïdales, on désigne aussi les premiers sous le nom de *hydrogels*, et les secondes sous le nom de *hydrosols*.

cons ne pouvant plus traverser les filtres. Il en résulte que, lorsqu'on produit ces corps colloïdaux en analyse minérale, ils sont bien rassemblés sous forme de flocons dans l'eau-mère à cause de la présence des sels minéraux dissous provenant des réactifs employés, et, quand on jette le tout sur un filtre, le liquide passe clair. Mais, dès qu'on commence à laver avec de l'eau pure, l'action précipitante du sel minéral s'affaiblit de plus en plus et le précipité forme bientôt avec l'eau pure une pseudo-solution qui traverse le filtre ; cette pseudo-solution tombant dans l'eau-mère primitive, le précipité se reforme dans le récipient où l'on recueille le filtrat, et l'on a l'impression à ce moment que le précipité *a traversé* le filtre à l'état de particules solides alors qu'il ne l'a fait qu'à l'état de solution colloïdale. Au point de vue pratique du lavage, le résultat est d'ailleurs le même : il est impossible de continuer les lavages à l'eau pure sous peine de perdre dans le filtrat tout ou partie du précipité (cas de ZnS, NiS, etc., colloïdaux).

Ce n'est que dans des cas assez rares en analyse minérale que des corps colloïdaux se forment en l'absence de toute matière saline et restent par suite dès l'origine en pseudo-solution : un exemple bien connu est celui de la solution froide d'acide arsénieux dans l'eau pure, qui, traitée par une petite quantité d'hydrogène sulfuré, donne une solution jaune traversant les filtres et se conservant longtemps sans altération : quelques gouttes d'acide chlorhydrique produisent la précipitation du sulfure d'arsenic, qui perd en même temps la propriété de reformer des pseudo-solutions avec l'eau pure. Les solutions étendues des chlorures stannique et antimonieux peuvent donner de même avec l'hydrogène sulfuré des solutions colloïdales très peu colorées subsistant pendant quelques minutes sans précipité, malgré la présence d'acide chlorhydrique libre, et cette particularité peut facilement tromper sur la présence de ces métaux dans les recherches qualitatives.

La connaissance aussi exacte que possible des conditions dans lesquelles se forment les pseudo-solutions et des procédés permettant de les détruire ou d'empêcher leur production, est donc nécessaire en analyse minérale où prédominent les précipités colloïdaux, à cause de l'emploi si fréquent des hydrates et sulfures métalliques.

Au point de vue physique, les précipités colloïdaux sont formés de particules ou *micelles* incomparablement plus fines que les précipités cristallins. Tandis que les dimensions des grains les plus fins que donnent ceux-ci sont de l'ordre du millième de millimètre, celles des grains qui constituent les corps colloïdes sont d'un ordre mille fois plus petit, et par conséquent invisibles au microscope par les procédés d'observation ordinaires. On peut cependant mettre en évidence ces particules par une méthode dérivant du fait bien connu que les poussières de l'air, vivement éclairées par un rayon de soleil traversant une pièce obscure, paraissent lumineuses et deviennent perceptibles à l'œil nu : de même, tout objet, si petit qu'il soit, devient visible au microscope s'il est éclairé vivement par un faisceau de lumière très puissant perpendiculaire à l'axe optique et ne pouvant pénétrer dans l'appareil. Grâce à cette méthode, due aux physiciens allemands Siedentopf et Zsigmondy, on a pu faire apparaître les particules d'or contenues à l'état de solution colloïdale solide dans le verre rose de Bohême, ainsi que les micelles des solutions colloïdales de ferrocyanure cuivrique dans l'eau et de bromure d'argent dans la gélatine (Cotton et Mouton). En comptant les particules apparaissant dans une solution de teneur donnée, on a pu ainsi évaluer leurs diamètres à quelques millièmes de micron.

On conçoit qu'avec des dimensions si réduites l'énergie de surface puisse jouer un rôle prépondérant dans les forces en jeu au contact de ces particules et des liquides dans lesquels elles sont plongées, et que les solutions colloï-

dales résultant de ces actions aient des propriétés fort différentes de celles des solutions ordinaires des corps cristalloïdes.

La *dessiccation* des solutions colloïdales ou des précipités colloïdaux, opérée à la température ordinaire, produit des effets divers suivant les corps en pseudo-solution. Tantôt le résidu est plus ou moins grenu, à cassure terne et terreuse, et dans ce cas la matière ainsi desséchée n'est plus susceptible de redonner de pseudo-solution par addition d'eau pure : tels sont les liquides troublés par le kaolin, la silice, les sulfures d'arsenic, de cuivre et de mercure colloïdaux. Tantôt, au contraire, le résidu de la dessiccation fournit une matière élastique à cassure brillante et vitreuse qui, remise en contact avec l'eau pure, redonnera une solution colloïdale identique à la pseudo-solution initiale : telles sont les gommes, les matières albuminoïdes, les couleurs d'aniline, etc. Les substances colloïdales se subdivisent ainsi en colloïdes *instables* et en colloïdes *stables* (*), ces derniers pouvant se redissoudre indéfiniment dans l'eau comme les corps cristalloïdes, mais avec cette différence que les colloïdes stables ne possèdent pas de coefficients de solubilité maximum à chaque température : il existe entre la matière à l'état solide et sa pseudo-solution des états intermédiaires *gommeux* ou *mucilagineux* analogues à l'état pâteux dans les matières solides amorphes telles que les verres.

Les colloïdes stables sont le plus souvent des substances organiques, et les instables des matières minérales (métaux colloïdaux : Ag, Pt, Ir ; As^2S^3 ; SiO^2, etc.). Il n'existe cependant pas de séparation absolument tranchée à cet égard entre les substances organiques et minérales ; certains hydrates de fer et de chrome colloïdaux, même

(*) V. Henri et A. Mayer, *l'État actuel de nos connaissances sur les colloïdes* (*Revue générale des sciences*, 1904, p. 1015).

après dessiccation prolongée, peuvent reformer des pseudo-solutions.

En prenant les deux extrêmes, la pseudo-solution de silice gélatineuse franchement instable et la pseudo-solution de mastic extrêmement stable, W. Spring a mis en évidence la différence très nette de solidarité existant entre les particules dans l'une et l'autre pseudo-solution (*). En superposant un trouble épais de mastic à de l'eau pure dans une éprouvette (le trouble de mastic ayant une densité de 1,0665), W. Spring a constaté que la surface de séparation, plane au début, prend peu à peu la forme sphérique, comme si le trouble avait gonflé uniformément : au contraire, dans un trouble de silice superposée à de l'eau pure, les particules de silice descendent parallèlement à elles-mêmes, et la surface de séparation reste plane. On conçoit ainsi que les troubles de silice finissent par sédimenter au bout de quelques semaines, tandis que, pour le mastic, le temps seul ne produit pas de clarification.

L'élévation de température favorise dans certains cas, surtout pour les colloïdes instables, la destruction des pseudo-solutions : tel est le cas de l'eau troublée par de l'argile en suspension qui, si l'argile est très fine, reste presque indéfiniment trouble et qui se clarifie, d'après C. Barus, environ vingt fois plus vite à 100° qu'à 15°. Cette clarification par élévation de température peut être obtenue toutes les fois que la digestion prolongée à chaud modifie le précipité en le rendant *grenu* au lieu de gélatineux. Tel est le cas de l'alumine précipitée par l'ammoniaque, qui, laissée en digestion pendant quelques heures à chaud, devient grenue et se filtre bien plus facilement. Beaucoup de sulfures métalliques : MnS, ZnS, NiS, etc., sont beaucoup moins colloïdaux

(*) W. SPRING, *Sur la floculation des milieux troubles* (*Rev. des Trav. chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*, t. XIX, p. 204 ; 1900).

quand on les précipite à l'ébullition : les flocons sont alors plus denses et se filtrent mieux.

Cette transformation est encore plus rapide quand l'action de la chaleur s'exerce sur le corps desséché, comme dans l'*insolubilisation* de la silice obtenue en chauffant pendant quelques heures entre 100 et 110° la substance déjà desséchée, ce qui la rend insoluble non seulement dans l'eau, mais encore dans les acides forts dilués. Enfin un grand nombre d'hydrates métalliques gélatineux, chauffés à des températures élevées, se transforment en corps cristallins avec dégagement de chaleur (oxydes cuits) et ont perdu définitivement la faculté de faire des pseudo-solutions : tels sont les oxydes de fer, aluminium, chrome, etc. Une fois transformés ainsi en cristalloïdes dont le grain est beaucoup plus gros que celui du colloïde initial, ces oxydes n'ont plus en général de pouvoir absorbant appréciable, et on peut alors les purifier aisément des sels minéraux entraînés pendant la précipitation, s'il ne s'est pas produit de combinaison chimique entre l'oxyde et les éléments de ces sels pendant le chauffage. Les hydrates de nickel et de cobalt, même après calcination, retiennent cependant encore énergiquement l'alcali entraîné pendant la précipitation, et l'on doit les réduire à l'état de métal par l'hydrogène au rouge pour pouvoir les purifier de l'alcali, sur lequel le métal aggloméré en grains cristallins n'a plus aucun pouvoir absorbant.

Cette transformation par la chaleur des précipités colloïdes, susceptibles de former des pseudo-solutions, en corps cristallins insolubles dans l'eau ou les acides faibles, trouve une intéressante application dans le dosage du fluor par la méthode de Berzélius. L'acide fluorhydrique en solution ammoniacale avec excès de carbonate d'ammoniaque est précipité par le chlorure de calcium, qui donne CaF^2 gélatineux avec un excès de CO^3Ca. On ne peut songer à séparer ces deux corps par un

acide même très faible, parce que CaF^2 gélatineux forme des pseudo-solutions avec l'eau acidulée, comme le fait la silice gélatineuse. Mais, si l'on calcine le précipité au rouge sombre, CaF^2 devient cristallin et cesse d'être soluble dans l'acide acétique, tandis que CO^3Ca y est toujours soluble, et un lavage à l'acide acétique permet d'obtenir finalement CaF^2 pur.

Précipitation des pseudo-solutions par les substances salines. — Toutes les solutions colloïdales et les liquides troubles dans lesquels le liquide est de l'eau se clarifient et laissent précipiter la matière en pseudo-solution ou en suspension, quelle que soit sa nature chimique, par l'addition d'une quantité suffisante d'un acide fort ou d'un de ses sels. La matière commence par former des flocons, puis les flocons se déposent au fond du liquide ou gagnent sa surface, suivant que leur densité est plus ou moins grande, ou qu'il se développe des bulles de gaz pendant leur formation : on distingue donc toujours deux phénomènes successifs et peut-être indépendants l'un de l'autre, celui de la *floculation* et celui de la *sédimentation* (W. Spring, *loc. cit.*).

La proportion de sel ou d'acide nécessaire pour floculer les pseudo-solutions doit dépasser une certaine limite, d'ailleurs très petite, pour être efficace : par exemple, avec un trouble formé de kaolin pur, la limite d'action de l'acide chlorhydrique paraît atteinte quand la dilution de l'acide est de $\frac{1}{1.500.000}$ (G. Bodländer). D'une façon générale ce sont les sels des métaux polyvalents qui sont le plus actifs, et cela d'autant plus que l'oxyde métallique est plus faible comme base, ainsi que le montre le tableau suivant des pouvoirs clarifiants de quelques sels dressé par H. Schulze en posant celui de l'iodure de potassium égal à 1 :

KI p. clarifiant =	1	SO^4Na^2 p. clarifiant =	2,3
KCl	2,5	SO^4Zn	60
$CaCl^2$	80	$(SO^4)^3 Al^2$	957
$MgCl^2$	182	Al^2Cl^6	1.518

Les corps mauvais conducteurs de l'électricité retardent au contraire, en général, la floculation; toutefois l'alcool accélère la précipitation de certains sels colloïdaux, tels que le fluosilicate de potasse.

Si l'on fait passer un courant électrique dans un milieu trouble ou dans une solution colloïdale, on remarque qu'il se fait une clarification à l'une ou l'autre électrode, suivant l'espèce chimique du trouble, tandis qu'une floculation se produit à l'électrode opposée; W. Spring a même montré que le courant électrique parvenait à débarrasser l'eau de toute particule en suspension au point de rendre le liquide *optiquement vide*, c'est-à-dire ne présentant pas de luminescence sur le trajet d'un faisceau lumineux puissant. Cette propriété floculante du courant électrique, jointe à l'absence de floculation par les corps mauvais conducteurs de l'électricité, a déterminé plusieurs auteurs à attribuer le pouvoir floculant des substances salines, qui sont des électrolytes, à la présence des ions électriques libres des sels. Les observations suivantes de W. Spring (*loc. cit.*) tendent plutôt à faire attribuer cette propriété à la présence des bases et acides libérés par l'action dissociante de l'eau sur les sels en solution (*).

Cet auteur a d'abord prouvé que, dans la clarification des solutions colloïdales par le courant électrique, le transport des particules se fait indifféremment dans le sens prévu par la différence de conductibilité électrique du liquide et du colloïde, ou en sens inverse, et en second lieu que le pouvoir clarifiant des électrolytes n'est pas en rap-

(*) Voir la théorie de la dissociation électrolytique des sels au chapitre IV, et celle de la dissociation par hydrolyse au chapitre III.

port avec leurs conductibilités électriques respectives. Puis il a observé le mode de floculation de troubles de mastic par différents sels métalliques, non plus en mélangeant directement les solutions, mais en superposant le trouble à la solution saline et en laissant diffuser librement les liquides. La floculation commence bientôt et les flocons descendent jusqu'à la couche où il y a égalité de densité entre eux et le liquide. Avec les sels de différents métaux on observe que, au bout de temps égaux, les hauteurs jusqu'où la floculation a progressé sont différentes, sans qu'on puisse trouver de rapport simple avec le coefficient de diffusibilité des sels : on remarque seulement que les sels dérivant des métaux polyvalents clarifient le trouble à une hauteur plus grande. Les sels colorés, comme le sulfate de cuivre, ont permis de préciser la cause de cette différence : on a constaté avec ce sel que la floculation se produit bien au-dessus de la région où la couleur bleue est manifeste, et des prises d'essais, faites avec des pipettes capillaires au sommet de la zone floculée, ont montré, en effet, l'absence de cuivre, mais en revanche la présence d'acide sulfurique. De même, avec Al^2Cl^6, Fe^2Cl^6, $MgCl^2$, $ZnCl^2$, l'alun, W. Spring a toujours constaté dans cette partie la présence de l'acide libre du sel sans le métal; par contre les dépôts floconneux recueillis au-dessus des solutions salines concentrées et lavés à l'eau ont toujours révélé à l'analyse la présence des oxydes métalliques correspondants.

Ces expériences prouvent nettement que les sels métalliques se sont décomposés pendant leur diffusion à travers le trouble ; l'hydrate métallique a enrobé les particules du colloïde et les a précipitées, tandis que l'acide a diffusé dans la solution colloïdale en la floculant pour son propre compte : la matière colloïdale agit donc sur le sel métallique comme le septum d'un dialyseur, et se sédimente en s'associant à l'hydrate métallique. Si les

sels minéraux polyvalents sont plus actifs que ceux des métaux alcalins pour produire la floculation, c'est que précisément leur décomposition hydrolytique est beaucoup plus avancée ; ce sont d'ailleurs les solutions des sels s'illuminant le plus fortement quand on les fait traverser par un faisceau lumineux puissant — qui par conséquent constituent elles-mêmes une solution colloïdale de l'hydrate métallique libéré par l'hydrolyse — qui ont le pouvoir floculant le plus considérable.

Ces expériences montrent aussi que la coagulation des solutions colloïdales ne peut pas se produire sans une association des micelles avec la substance minérale ; des recherches récentes, notamment celles de Whitney et Ober sur le sulfure d'arsenic colloïdal (*), semblent même prouver que cette association obéit dans une certaine mesure aux lois numériques des composés définis. Quand on précipite une solution colloïdale de sulfure d'arsenic par les chlorures de potassium, calcium ou baryum, le précipité contient toujours l'oxyde métallique du sel, et la liqueur renferme par contre de l'acide chlorhydrique libre. Si on fait subir au précipité un lavage prolongé, une partie seulement de l'oxyde métallique est enlevée et l'autre reste liée au colloïde d'une façon irréversible ; et si l'on précipite une même solution colloïdale de sulfure d'arsenic par des solutions de chlorures différents, mais de même concentration moléculaire, on constate que les poids de métaux entraînés, liés d'une façon irréversible au colloïde précipité, sont proportionnels aux poids moléculaires des métaux : ces poids sont en effet, pour 200 centimètres cubes d'une solution à 5 0/0 d'As^2S^3 colloïdal, $0^{gr},020$ Ca, $0^{gr},076$ Ba, $0^{gr},036$ K. Avec les solutions d'un même sel de concentrations différentes, les poids entraînés par le colloïde sont en rapport avec la concentration ; enfin, si on lave le précipité avec la so-

(*) Whitney et Ober, *Zeitschr. für phys. Ch.*, t. XXXIX, 1902.

lution d'un autre sel, le métal du second sel remplace quantitativement le métal primitivement lié d'une façon irréversible au colloïde. Des résultats semblables, obtenus par J. Duclaux (*) sur la précipitation de la solution colloïdale du ferrocyanure de cuivre par des sels variés, l'ont amené à conclure que « les entraînements par coagulation ne sont que de simples substitutions des radicaux du précipitant à ceux qui composent le colloïde ».

Règles pour le lavage des précipités colloïdaux. — Bien que nos connaissances sur la formation des précipités colloïdaux soient encore bien incomplètes, les résultats précédents nous permettent cependant de préciser les règles à observer pour la purification des précipités colloïdaux.

Toutes les fois que la quantité de sels minéraux liée d'une façon irréversible au précipité colloïdal est insuffisante pour produire par elle-même la floculation de la solution colloïdale pure du même corps, le lavage sur filtre par de l'eau pure reproduit la solution colloïdale du précipité, et le précipité remis en *pseudo-solution* traverse le filtre. Il faut donc faire le lavage, non plus avec de l'eau pure, mais avec une solution d'un acide ou d'un sel qui puisse être éliminé facilement par dessiccation à l'étuve ou par calcination. L'ordre décroissant de pouvoir floculant étant le suivant : sels des métaux polyvalents, acides et sels de métaux alcalins, on est malheureusement obligé de prendre le plus souvent les moins énergiques. On ne peut, en effet, employer d'autres sels de métaux polyvalents que ceux de mercure, qui ne peuvent être utilisés que dans des cas assez limités, à cause des réactions qu'ils peuvent donner pour leur propre compte. Les acides ne peuvent être employés qu'avec des précipités à fonction acide (comme, par exemple, dans le lavage de

(*) J. Duclaux, *C. R.*, t. CXXXVIII, p. 571 ; 1904.

l'acide titanique par l'acide acétique) ou avec des sels particulièrement insolubles dans les acides même forts (lavage de AgCl par AzO^3H dilué). Pour les sels alcalins, on est limité aux sels ammoniacaux faciles à volatiliser par la chaleur : chlorure, azotate ou acétate.

On est donc réduit le plus souvent à n'introduire dans l'eau de lavage que des corps à pouvoir floculant faible : l'acide acétique et les sels ammoniacaux. Ceux-ci, ayant un équivalent plus faible que les sels de potasse ou de soude, ont d'ailleurs l'avantage d'être plus actifs que ceux-ci sous le même poids, d'après les observations de Whitney et Ober.

Enfin, nous pouvons déduire encore de ces observations la règle générale suivante, déjà sanctionnée par la pratique dans un grand nombre de méthodes d'analyses :

« Toutes les fois que l'on doit précipiter un oxyde par un alcali dans une eau-mère contenant des sels de métaux lourds, il faut, quand cela est possible, redissoudre le précipité dans un acide et le reprécipiter par l'ammoniaque : on remplace ainsi les métaux lourds entraînés dans la première précipitation par un sel ammoniacal facile à volatiliser pendant la calcination du précipité. »

Dans la seconde précipitation, la concentration des métaux lourds est en effet insignifiante par rapport à celle des sels ammoniacaux, et l'impureté *irréversible* du précipité est presque exclusivement formée par ceux-ci : en renouvelant au besoin le traitement, on finit par aboutir à des précipités qui, calcinés, sont purs. C'est une règle qu'il ne faut pas omettre de suivre, par exemple dans la précipitation de Fe^2O^3 ou MnO^2 dans des solutions contenant des proportions notables de sels de chaux, cas très fréquent dans l'analyse des minerais oxydés de fer ou de manganèse.

CHAPITRE II.

PRINCIPES THÉORIQUES DES MÉTHODES D'ANALYSE FONDÉES SUR LES RÉACTIONS IRRÉVERSIBLES.

I. — PRINCIPAUX TYPES DE RÉACTIONS IRRÉVERSIBLES EMPLOYÉES EN ANALYSE.

Les méthodes de séparation fondées sur les réactions chimiques irréversibles sont extrêmement variées, en raison des procédés très divers qu'offre cette catégorie de réactions pour obtenir des systèmes formés de deux phases distinctes, séparables par des moyens mécaniques. Nous indiquerons, par quelques exemples, les principaux types auxquels se rattachent ces méthodes.

Méthodes fondées sur la stabilité des corps à des températures déterminées. — La transformation d'un grand nombre de précipités en composés définis stables à haute température, par laquelle se terminent presque toutes les opérations d'analyse, appartient à cette catégorie. Un grand nombre de corps insolubles obtenus par double décomposition saline : oxydes métalliques, sels oxygénés, etc., sont en effet des hydrates de composition variable avec la température et ne peuvent servir directement au dosage exact des éléments qu'ils renferment. D'autres, comme les sulfures précipités d'une solution saline par l'hydrogène sulfuré, s'oxydent plus ou moins à l'air pendant leur dessiccation. Par un chauffage énergique, on transforme les hydrates de fer, d'aluminium, la silice, etc., un grand nombre de sels hydratés, tels que l'oxalate de chaux, le phosphate ammoniaco-magné-

sien, etc., en oxydes ou sels anhydres, généralement cristallisés, à composition parfaitement définie grâce à la stabilité très grande de ces corps à haute température. De même, par chauffage de sulfures hydratés ou plus ou moins oxydés, dans une atmosphère de soufre ou d'H^2S en creuset de Rose, on obtient des sulfures métalliques (MnS, Cu^2S, etc.) cristallisés et de composition certaine.

Enfin l'inégale stabilité de différentes classes de sels, tels que les azotates, les hyposulfites, etc., chauffés à des températures déterminées, permet d'établir de nombreux procédés de séparation.

Méthodes fondées sur l'emploi de réactifs oxydants ou réducteurs. — La plupart des méthodes d'attaque des substances minérales par voie sèche ou par voie humide rentrent dans cette catégorie. Elles ne constituent souvent qu'une étape intermédiaire, une désagrégation d'un système complexe que l'on transforme en un système plus simple : attaque des sulfures métalliques naturels par l'eau régale ou le nitre, du fer chromé par le bioxyde de sodium, du wolfram par l'eau régale, etc.

Dans certains cas, l'attaque fournit en même temps le dosage : oxydation au rouge des alliages de plomb et argent (coupellation), détermination de la cendre des combustibles par grillage à l'air, etc.

Les nombreuses réactions par oxydation ou réduction utilisées dans les méthodes volumétriques (réduction du permanganate de potasse par les sels ferreux ou manganeux, oxydation de l'hyposulfite de soude par l'iode, etc.) ou dans les méthodes par précipitation (précipitation de MnO^2 par l'ammoniaque et le brôme ou l'eau oxygénée, des sels mercuriques par l'acide phosphoreux, de l'or par le sulfate ferreux ou l'acide sulfureux, etc.). le grillage à l'air de corps facilement oxydables (ZnS, MnS, etc.) pour

les transformer en oxydes à composition définie, appartiennent également à cette catégorie.

On peut encore y rattacher les méthodes eudiométriques permettant d'analyser les gaz combustibles contenant de l'hydrogène ou du carbone par combustion au moyen d'un excès d'oxygène. Il est à noter que ces méthodes ne permettent de faire l'analyse d'un mélange de gaz combustibles que dans le cas de deux gaz dont la nature est connue : c'est en effet dans ce cas seulement que les données de l'expérience (contraction du volume après combustion, volume d'anhydride carbonique produit), rapprochées de l'équation de combustion des deux gaz, fournissent autant d'équations que d'inconnues.

Formation de complexes solubles ou insolubles. — Un autre genre de méthodes, très différentes des précédentes, consiste à engager un seul des corps du système à analyser dans une combinaison *complexe* où les caractères habituels de cet élément sont dissimulés à ses réactifs ordinaires : on peut ainsi séparer le corps en question des autres corps du système, en se basant sur la solubilité ou l'insolubilité du complexe formé, ou encore sur une propriété chimique spéciale de ce complexe.

La plupart des métaux peuvent en effet former avec l'ammoniaque, les cyanures alcalins, les corps organiques à fonction alcoolique, etc., des combinaisons complexes dans lesquelles leurs propriétés caractéristiques peuvent être absolument masquées à leurs réactifs habituels, parce qu'ils ne sont plus échangeables par double décomposition saline comme dans leurs sels proprement dits, et sont contenus dans ces composés sous forme d'un radical à plusieurs éléments. Les métalloïdes ont également la même propriété, et les complexes les plus anciennement connus sont les acides oxygénés du chlore qui, dans ces composés, a perdu sa propriété fondamentale dans les

chlorures de faire la double décomposition avec le radical acide de l'azotate d'argent : c'est le complexe tout entier, ClO^3 par exemple dans les chlorates ClO^3M', qui remplacera AzO^3 dans AzO^3Ag en donnant du chlorate d'argent soluble au lieu de AgCl insoluble dans l'eau.

La formation de ces complexes est fréquemment une gêne en chimie analytique, parce qu'elle rend parfois les précipitations incomplètes ou nulles ; mais, inversement, on peut se servir de cette propriété pour mettre en solution des corps insolubles, ou les y maintenir malgré la présence de réactifs qui les reprécipiteraient s'ils n'étaient pas engagés dans ces combinaisons spéciales. Voici les principaux complexes utilisés en analyse minérale.

L'ammoniaque redissout facilement un assez grand nombre d'hydrates métalliques (Mg, Zn, Ni, Co, Cu, Ag) en donnant des complexes à fonction basique formant avec les acides des sels très solubles ; les sesquioxydes de fer et d'alumine n'en forment pas, et cette différence de propriétés permet de séparer assez exactement les premiers métaux des seconds. Parmi ces complexes ammoniacaux, les uns sont détruits par une ébullition prolongée (Cr^2O^3), d'autres (Cu, Ag, Ni) sont très stables même à cette température. D'une façon générale, H^2S et Am^2S détruisent facilement ces complexes quand le sulfure du métal est insoluble dans l'eau et dans Am^2S.

Les complexes formés par le cyanogène et les cyanures alcalins (ferro-, ferri-, cobalti-, cupro-cyanures) sont d'une stabilité plus grande encore : c'est ainsi que les sulfures alcalins ne précipitent pas le cuivre du cuprocyanure de potassium ni le fer des ferro- et ferricyanures, que la potasse ne précipite pas le cobalt des cobalticyanures alcalins, etc. (réactions utilisées pour des séparations de ces métaux d'avec ceux qui ne forment pas de complexes cyanurés stables : séparation du cuivre et du cadmium, du cobalt et du nickel, etc.).

La plupart des composés organiques oxygénés contenant le groupe alcoolique OH : les acides tartrique et citrique (acides-alcools), la glycérine, le sucre, etc., sont susceptibles de former des complexes solubles avec les hydrates métalliques, le métal prenant la place de l'hydrogène dans le composé organique, et l'hydrogène de l'oxhydrile donnant H^2O avec le groupe OH de l'hydrate. Le métal perd ainsi toutes ses réactions analytiques ordinaires ; aussi, en analyse minérale, a-t-on surtout à éviter la production de ces complexes qui peuvent se produire, par exemple, lorsque le papier des filtres a été transformé en produits solubles par les acides concentrés : car ces complexes organiques sont d'une telle stabilité qu'on n'a en général d'autre ressource que d'évaporer à sec et calciner le produit pour détruire la matière organique. Dans certains cas, on peut cependant utiliser la formation de ces complexes organiques en vue d'un dosage déterminé. C'est ainsi que, par addition d'un grand excès d'acide citrique à la solution acide des phosphates de chaux naturels qui contiennent de la chaux, de l'oxyde de fer et de l'alumine, on peut précipiter l'acide phosphorique seul par l'ammoniaque et le chlorure de magnésium, parce que tous ces oxydes forment avec l'acide citrique des complexes non précipitables par le phosphate d'ammoniaque en solution ammoniacale, tandis que le phosphate ammoniaco-magnésien se forme et précipite malgré la présence de l'acide citrique.

Une autre application intéressante de ces complexes organiques est le dosage acidimétrique de l'acide borique en présence de la glycérine. L'acide borique est trop faible pour être titré exactement par un alcali en présence d'un indicateur coloré (Voir chap. VII, § 1) : vient-on à ajouter un grand excès de glycérine, il se produit un complexe (le radical BO remplaçant l'H d'un oxhydrile de la glycérine), qui est un acide beaucoup plus énergique que l'acide

borique, et que l'on peut titrer exactement par les procédés ordinaires.

Les acides organiques à fonction simple, l'acide acétique et l'acide oxalique, ne possédant pas de fonction alcoolique, on n'a pas à redouter avec eux la formation de ces complexes.

Dans les cas que nous venons d'examiner, on se sert de complexes solubles pour en séparer des précipités insolubles ordinaires. Inversement, on peut utiliser la propriété que possèdent certains métaux ou oxydes de former avec des sels ou d'autres oxydes des *complexes insolubles* pour les précipiter d'une solution : tel est le cas par exemple de la séparation du thorium et du cérium d'avec les autres terres rares sous forme d'azotates complexes par la méthode de Wyrouboff et Verneuil (*), ou de l'analyse des aciers spéciaux par la méthode de P. Nicolardot employant la formation de complexes ferriques qui entraînent les métalloïdes (Ph, As, Va, etc.) et non les métaux (**). Le bleu de Prusse (ferrocyanure ferrique) paraîtrait assez indiqué pour des séparations et dosages du fer, et en fait il a été employé à cet effet au XVIIIe siècle; mais il est trop gélatineux pour pouvoir être débarrassé complètement des impuretés de l'eau-mère.

II. — PRINCIPES THÉORIQUES EN JEU DANS LES RÉACTIONS IRRÉVERSIBLES.

Rôle de la vitesse de réaction en analyse. — Les réactions irréversibles, n'étant pas limitées à la même température par la réaction inverse, présentent sur les réactions réversibles l'avantage de pouvoir être *complètes*

(*) WYROUBOFF et VERNEUIL, *C. R.*, t. CXXVI, p. 340 (1898), et t. CXXVIII, p. 1331 (1899).
(**) P. NICOLARDOT, *C. R.*, t. CXXXVIII, p. 810 (1904).

dans tous les cas, et de permettre l'application intégrale aux données d'analyse des équations théoriques de réaction. C'est bien ainsi qu'on interprète ces réactions dans la production des composés définis servant dans le calcul des analyses : oxydes cristallisés Fe^2O^3, Al^2O^3, Cr^2O^3, etc., obtenus par calcination à haute température d'hydrates plus ou moins bien définis, de l'oxyde de zinc obtenu par grillage du sulfure, etc.

Mais, pour que cet emploi de l'équation théorique soit légitime, il est nécessaire que la réaction soit effectuée d'une manière complète dans l'intervalle de temps où l'on prétend la réaliser. Or les réactions les plus complètes sont loin d'être instantanées, même quand elles paraissent très vives ; elles sont parfois très lentes à se produire lorsque le système est maintenu à une température un peu inférieure à celle où la réaction est vive, et l'on peut même observer alors des limites correspondant à de *faux équilibres*. C'est ainsi que le mélange tonnant $H^2 + O$ qui, sous l'influence de l'étincelle électrique, se combine brusquement et totalement avec explosion, donne lieu à une combinaison lente lorsqu'on le chauffe au-dessous de 560°, température où la combinaison se fait encore avec explosion. A la température d'ébullition du soufre, le dixième seulement de la masse est combiné au bout de trois jours (Van't Hoff), et à 300° il n'y a que 3,8 p. 100 du mélange qui entre en combinaison, cette limite étant obtenue au bout de treize secondes (A. Gautier et Hélier). La présence de gaz inertes ajoutés à des mélanges explosifs en ralentit toujours la combinaison et joue le rôle des frottements en mécanique, s'opposant au déplacement d'un corps hors d'équilibre : la vapeur d'eau produite au début de la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène à basse température dans le cas précédent doit produire le même effet.

Dans l'inflammation des mélanges d'oxygène et de

méthane, E. Mallard et H. Le Châtelier ont constaté un phénomène du même ordre, celui du *retard à l'inflammation :* le mélange $CH^4 + O^2$ détone bien quand on le chauffe au-dessus de 650°, mais à cette température il faut un échauffement préalable de dix secondes pour que l'inflammation se produise, ce délai décroissant quand la température s'élève et ne s'annulant qu'à 2.300° environ. Ce phénomène n'est sans doute pas spécial à ce mélange, mais il ne se manifeste très nettement que dans ce cas.

Ces particularités sont d'une très grande importance dans les analyses eudiométriques et les méthodes qui s'y rattachent ; elles expliquent : pourquoi il est souvent nécessaire d'ajouter du gaz tonnant à des mélanges combustibles contenant des gaz inertes, pour que l'étincelle électrique donne une réaction complète ; — pour quelle raison, dans les appareils du type Orsat, où la combustion des gaz inflammables mélangés d'oxygène est produite par l'incandescence d'une spirale de platine, il faut prolonger beaucoup cette incandescence sous peine d'avoir des combustions incomplètes, surtout quand le mélange contient du méthane ; — enfin pour quels motifs un trop grand excès d'oxygène empêche la combustion des gaz inflammables d'être complète dans l'obus calorimétrique, lorsqu'on veut y déterminer le pouvoir calorifique d'un gaz combustible : l'oxygène en excès joue là le rôle de gaz inerte, et l'on doit en ajouter seulement un très léger excès en sus de la quantité nécessaire à la combustion complète.

Des difficultés du même ordre, tenant à la lenteur de la réaction ou à de faux équilibres, peuvent intervenir dans les méthodes ordinaires de voie sèche ou de voie humide.

On a à s'en préoccuper par exemple dans la production au moufle des oxydes cuits ou obtenus par grillage de sulfures; là le critérium de la réaction complète est facile : il suffit de prendre de temps en temps le poids du corps et de calciner jusqu'à ce que deux pesées consécutives

suffisamment espacées donnent des résultats rigoureusement concordants, pour être assuré que la réaction est pratiquement terminée (*). Comme l'expérience démontre que la vitesse des réactions irréversibles se faisant avec dégagement de chaleur augmente toujours avec la température, il suffit en général de chauffer au rouge vif pendant des durées de temps assez courtes que l'expérience a déterminées dans chaque cas (quelques minutes à une heure au plus, en général).

On est beaucoup moins certain d'arriver en peu de temps à des réactions complètes dans les opérations de voie humide, où la température est souvent celle du laboratoire et ne peut pas dépasser en tout cas le point d'ébullition des liquides employés, et où l'on n'a pas à sa disposition un indice aussi sûr que l'invariabilité de poids.

La vitesse de réaction à une température donnée a pu être étudiée assez facilement pour les corps en solution formant des systèmes homogènes, et donnant lieu, sans cesser d'être homogènes, à une réaction complète irréversible.

D'après les observations de M. Berthelot (**) sur la décomposition du formiate de baryte, confirmées et précisées par un très grand nombre d'expériences ultérieures, notamment par celles de G. Lemoine (***) sur l'action de l'acide oxalique sur le chlorure ferrique :



$$Fe^2Cl^6 + C^2H^2O^4 = 2FeCl^2 + 2HCl + 2CO^2,$$

(*) Il se produit quelquefois dans les méthodes de voie sèche des réactions incomplètes analogues aux faux équilibres précités : c'est ainsi que la calcination même très prolongée de l'alumine et de l'acide stannique contenant un peu d'acide sulfurique n'expulse pas tout l'acide, malgré le peu de stabilité des sulfates de ces oxydes. On n'arrive à des oxydes purs qu'en chauffant très longtemps au rouge blanc, ou en créant dans le creuset où se fait la calcination une atmosphère d'ammoniaque qui se combine à l'acide, et le sulfate d'ammoniaque formé se volatilise.

(**) M. Berthelot, *Ann. de Ch. et de Ph.*, 4e série, t. XVIII, p. 147 (1869).

(***) G. Lemoine, *Ibid.*, 6e série, t. XXX, p. 289 (1893).

la vitesse de réaction décroît à mesure que le mélange s'épuise en corps réagissant, et, à chaque instant, elle est proportionnelle à la masse active des composants subsistant dans le mélange. Si donc on appelle p le poids primitif des composants, y le poids déjà détruit au bout du temps t, la vitesse de réaction $\frac{dy}{dt}$ obéit à la loi :

$$(1) \qquad \frac{dy}{dt} = k\,(p - y),$$

k ayant une valeur positive qui dépend de la nature de la réaction et de la température ; on a donc, en intégrant l'équation (1), dans le cas d'une transformation isothermique où k est constant :

$$(2) \qquad \log\left(1 - \frac{y}{p}\right) = -\,kt.$$

Si l'on porte les temps t en abscisses et les quantités transformées y en ordonnées, on voit que cette équation représente une courbe partant de l'origine tangentiellement à une droite ayant $kp = \operatorname{tg} \alpha$ pour coefficient angulaire.

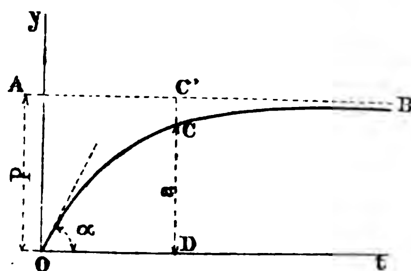


Fig. 1.

La dérivée seconde $\frac{d^2y}{dt^2} = -\,k$ étant toujours négative, la concavité de la courbe est tournée vers l'axe des t, et,

pour $y = p = OA$, la tangente est horizontale : la courbe a donc la droite AB pour asymptote et son allure est celle que représente la figure ci-contre. L'erreur que l'on commet en pratique en supposant la réaction terminée au bout du temps $t = OD$ est la différence entre $C'D = p$ et $CD = a$, soit $CC' = p - a$; elle est évidemment d'autant plus faible que la tangente à l'origine est plus redressée (k très grand). En général, l'élévation de température accélère les réactions irréversibles, c'est-à-dire augmente le coefficient k qui paraît varier avec elle suivant une formule exponentielle $k = mA^{\theta}$, où m et A sont des coefficients dépendants de la réaction et θ la température (*); on a donc intérêt à opérer à température aussi élevée que possible. C'est ainsi que la réaction précitée entre l'acide oxalique et le perchlorure de fer, qui est pratiquement complète en quelques minutes à 100° en liqueur étendue, exige plusieurs années à la température ordinaire pour être totale.

Ces considérations s'appliquent à la plupart des réactions irréversibles par voie humide où le système initial est en solution homogène, même dans les cas où il se produit des précipités, si ceux-ci sont sans action sur les corps du système initial : aussi faut-il tenir grand compte dans ces méthodes de la vitesse des réactions sous peine de commettre des erreurs considérables. Dans certains cas, par exemple dans l'action de l'iode sur l'hyposulfite de soude, la réaction est tellement rapide qu'on n'a pas à se préoccuper du temps nécessaire à sa réalisation complète ; dans d'autres cas au contraire, par exemple dans la précipitation du manganèse sous forme de MnO^2 par le brome et l'ammoniaque, la vitesse de transformation est assez lente, et l'on doit vérifier toujours s'il ne reste pas de manganèse dans le filtrat, même après avoir fait agir

(*) G. Lemoine, *loc. cit.*

les réactifs pendant quelques heures à chaud sur la solution de manganèse.

Réactions intermédiaires entre l'état initial et l'état final. — Il arrive fréquemment qu'entre l'état initial d'un système chimique et l'état final plus stable auquel il doit aboutir plus ou moins vite suivant les conditions de température, concentration, etc., considérées, viennent s'intercaler des réactions successives donnant lieu à des corps moins stables que l'état final, qui ne subsistent qu'un certain temps et finissent par se résoudre dans le système définitif. Cette observation s'applique surtout aux réactions irréversibles, mais elle trouve aussi quelquefois place dans les réactions d'équilibre.

On peut en citer de nombreux exemples dans le domaine des réactions irréversibles.

L'hyposulfite de soude en solution, traité par HCl, donne comme résultat final la réaction :



$$S^2O^3Na^2 + 2HCl = SO^2 + S + 2NaCl;$$

mais il se forme toujours comme intermédiaire une solution jaune de soufre d'autant plus stable que la solution est plus étendue, et qui donne le système ci-dessus avec précipitation brusque de soufre.

L'action finale de l'eau oxygénée sur l'acide chromique en solution acide peut être représentée par l'équation :



$$2CrO^3 + 2H^2O^2 = Cr^2O^3 + 2H^2O + 5O;$$

mais il se produit toujours à froid un corps bleu, subsistant pendant quelques secondes, l'acide perchromique, si instable qu'on ignore encore sa composition exacte.

La formation de l'eau oxygénée elle-même est une étape du même genre : le système 2HCl + BaO^2 donne comme terme le plus stable de la réaction

$BaCl^2 + O + H^2O$, mais il y a toujours formation du système intermédiaire $BaCl^2 + H^2O^2$ moins stable, qui l'est encore suffisamment à froid pour qu'on puisse l'utiliser à la préparation de l'eau oxygénée.

Les réactions dites « catalytiques » mettent également en jeu la formation éphémère de composés peu stables servant d'intermédiaires entre le système initial et l'état final : formation d'hydrure de platine dans la combustion du mélange d'hydrogène et d'oxygène à la température ordinaire (M. Berthelot), d'hydrure, carbonyle ou ammoniure dans les nombreuses catalyses produites par le nickel (P. Sabatier), etc...

La chimie organique offre d'innombrables exemples de ces réactions successives : l'oxydation de l'alcool par l'acide chromique ou l'air en présence du noir de platine, qui donne toujours de l'aldéhyde avant l'acide acétique, la formation de tous les composés nitrés explosifs qui constitue une étape instable entre le système initial et le système final stable des produits de la décomposition explosive.

Dans le domaine des réactions réversibles, de semblables phénomènes sont plus rares, mais on peut en citer cependant un certain nombre : formation de liqueurs sursaturées au début des précipitations, de chlorosulfures instables dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur les chlorures de plomb et de mercure, etc.

W. Ostwald, en s'appuyant sur un grand nombre de faits de ce genre, a formulé le principe suivant sous le nom de *loi des réactions successives* (*) : « Si l'on part d'un système représentant l'état initial le plus instable et qu'on laisse ensuite se faire spontanément les transformations, il se produit tout d'abord, non pas l'état final le

(*) W. Ostwald, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der an. Chemie* (p. 96 de la 3e éd. all.).

plus stable, mais au contraire le plus instable qui puisse exister après l'état initial. »

Il en résulte que l'une des conditions nécessaires de l'analyse quantitative par réactions chimiques, principalement dans les transformations irréversibles, est d'opérer sans hâte, et de laisser aux phénomènes le temps de s'effectuer d'une façon complète, l'expérience seule pouvant indiquer dans chaque cas le délai nécessaire pour que la transformation du système soit intégrale.

Nous verrons un peu plus loin d'intéressantes applications, dans les méthodes volumétriques, du rôle que jouent la vitesse des réactions et le principe des réactions successives.

Loi thermodynamique des réactions irréversibles. — En ce qui concerne la réalisation des réactions complètes irréversibles, la loi qui les régit se déduit du principe de Carnot-Clausius et se traduit par l'équation suivante, applicable à toute transformation isothermique irréversible :

$$(1) \qquad Q = T(S_A - S_B) + TP,$$

dans laquelle T représente la température absolue constante à laquelle on effectue la réaction considérée dans un calorimètre ; Q, la quantité de chaleur dégagée par la réaction ; S_A et S_B, les valeurs que prend dans l'état initial A et dans l'état final B la fonction S ou *entropie* définie par l'équation :

$$(2) \qquad S = \int \frac{dQ}{T},$$

dQ étant la quantité de chaleur infiniment petite que prend ou cède le système en expérience le long du cycle de transformation qu'il parcourt, et T la température absolue en chaque point du cycle. L'expression

$S_A - S_B$ s'appelle, d'après Clausius, la *transformation compensée*, et le terme T ($S_A - S_B$) la *chaleur compensée* (P. Duhem) dont la valeur, qui peut être positive ou négative, ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Le terme P, appelé *transformation non compensée*, a une valeur toujours positive, dépendant en général des états intermédiaires entre A et B du système (*); l'expression TP ou *chaleur non compensée* représente la partie de la chaleur Q dégagée par la réaction qui est utilisable sous forme de *puissance motrice* (H. Le Châtelier).

Pour qu'une réaction soit réalisable, il faut que la transformation puisse donner un terme TP positif, et, de toutes les transformations possibles, celle qui donne le terme TP maximum correspond à l'état final le plus stable, puisqu'une fois amené à cet état le système ne pourrait plus subir de transformations qu'en donnant un terme TP négatif ; on en déduit donc la loi établie expérimentalement par M. Berthelot sous le nom de *principe du travail maximum*, qui peut être énoncé ainsi (**) :

Si plusieurs réactions sont possibles, celle qui tendra finalement à se produire correspondra à la production du travail maximum.

Comme le terme T ($S_A - S_B$) peut être positif ou négatif, la valeur de Q peut être négative, bien que TP soit toujours positif, mais en pratique, dans toutes les réactions vives, le terme T ($S_A - S_B$) ne représente qu'une fraction assez faible (quelques centièmes) de la valeur de TP qui donne ainsi son signe positif à la valeur de Q, et, en fait, dans toutes les transfor-

---

(*) Voir *Introduction à la mécanique chimique*, par P. Duhem (1893, Gand, Hoste, éditeur), chap. IX et X, et *Lois générales de la Chimie*, par G. Chesneau (1899, Paris, Béranger, éditeur), chap. VI.

(**) Le Chatelier, *Sur le principe du travail maximum* (*C. R.*, 18 juillet 1892).

mations irréversibles : chlorurations, oxydations, réductions, etc., employées couramment en analyse minérale, la réaction *dégage* une quantité de chaleur importante. Parmi les réactions que nous avons citées au début de ce chapitre, celles qui en dégagent le moins sont à coup sûr les transformations en oxydes anhydres cristallisés des hydrates amorphes de fer, aluminium, chrome, etc., qui correspondent à un simple changement allotropique de l'oxyde desséché ; le dégagement calorifique a été mesuré pour le sesquioxyde de fer et trouvé égal à + 2c,1 : il est encore suffisant pour produire l'incandescence subite de l'oxyde amorphe au moment de sa transformation en oxyde cristallisé.

III. — ÉTUDE DE QUELQUES MÉTHODES FONDÉES SUR LES RÉACTIONS IRRÉVERSIBLES.

Il résulte des considérations précédentes que, si une réaction irréversible, utilisable en analyse minérale, est possible en vertu du principe du travail maximum, les seuls points à examiner dans la discussion des méthodes fondées sur cette réaction sont la *stabilité* du corps servant au dosage, la *vitesse de réaction* et, le cas échéant, les *réactions intermédiaires* possibles. L'étude des méthodes d'analyse de cette catégorie exige par conséquent la connaissance approfondie des propriétés individuelles de chaque composé employé dans la méthode, et l'on peut dire seulement d'une façon générale que, à une température donnée, la stabilité du corps et la vitesse de la réaction sont d'autant plus grandes que le corps considéré est formé avec un dégagement de chaleur plus considérable.

Nous nous contenterons de donner ici comme exemples de ces discussions de méthodes : 1° au point de vue de la stabilité, deux procédés de séparation basés sur l'inégale résistance d'une même classe de sels à la décomposition

par la chaleur : la méthode dite « *des azotates* » de H. Sainte-Claire Deville, et les séparations fondées sur l'inégale stabilité des hyposulfites en solution aqueuse ; 2° au point de vue du rôle que jouent la vitesse des réactions irréversibles et les réactions intermédiaires, les méthodes volumétriques par oxydation.

Méthode des azotates de H. Sainte-Claire Deville. — Cette méthode fait partie d'un ensemble de procédés d'analyses exposés par leur auteur avec une précision et un sens critique tout à fait nouveaux en matière d'analyse minérale, pour l'époque où a été publié le mémoire qui les résume (*). Toutes les propriétés des corps intervenant dans les réactions utilisées y sont minutieusement étudiées, et les conditions permettant d'opérer avec le maximum de précision y sont exactement déterminées. Ce mémoire a donc une importance capitale dans l'histoire de la docimasie, et il peut encore servir aujourd'hui de modèle aux chimistes qui publient une méthode nouvelle, pour la rigueur avec laquelle les faits sont coordonnés et les conséquences déduites ; il ne nous paraît donc pas inutile de rappeler ici les principes qui ont guidé leur auteur.

Deville a désigné cette méthode sous le nom de procédé de la *voie moyenne*, parce que les réactions qu'elle utilise sont intermédiaires entre celles de la voie sèche et celles de la voie humide. Elle permet de séparer, avec une exactitude qui n'a pas été surpassée, les oxydes alcalins, alcalino-terreux et la magnésie des oxydes Fe^2O^3, Al^2O^3 et MnO^2, corps qui se trouvent presque toujours associés ensemble dans les calcaires, les minerais de fer et de nombreuses espèces minérales : la précipitation par l'ammoniaque, que l'on emploie habituellement pour cette sé-

(*) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Ann. de Ch. et de Ph.*, 3ᵉ série, t. XXXVIII, p 5 ; 1853.

paration, a l'inconvénient d'entraîner toujours de la chaux et de la magnésie avec les hydrates colloïdaux de fer, d'alumine et de manganèse, et c'est pour obvier à cet inconvénient si nettement signalé par lui, comme nous l'avons déjà vu, que Deville a proposé sa méthode des azotates.

Cette méthode est basée sur l'inégale résistance de ces azotates à la décomposition par la chaleur et sur l'action différente de l'acide nitrique ainsi que de l'azotate d'ammoniaque sur les produits de cette décomposition pyrogénée.

Au point de vue de leur résistance à la décomposition par la chaleur, Deville range les azotates métalliques en quatre classes (*) :

1° *Nitrates qui abandonnent leur acide à l'état d'acide nitrique à une température peu supérieure à celle de l'eau bouillante, savoir les nitrates d'alumine et d'oxyde ferrique.* — Le nitrate d'alumine fond facilement dans son eau de cristallisation, puis, à 140°, laisse dégager tout son acide et se décompose entièrement sans même qu'il se dégage de vapeurs nitreuses en quantité appréciable. Il reste un hydrate d'alumine amorphe, très poreux, analogue à la pierre ponce et très facile à laver. Le nitrate ferrique, encore moins stable, ne peut être évaporé à sec sans décomposition : il laisse un oxyde pur en dégageant seulement de l'acide nitrique.

Les oxydes de fer et d'alumine ainsi obtenus sont sans action sur l'azotate d'ammoniaque en solution concentrée et chaude, mais solubles encore dans l'acide azotique dilué.

2° *Nitrates qui abandonnent leur acide à une température peu élevée avec production de vapeur nitreuse et formation d'un suroxyde : ce sont les nitrates de manganèse, cobalt et nickel.* — Si l'on soumet à l'action d'une

(*) Il est facile de vérifier que l'ordre de stabilité donné par H. Sainte-Claire Deville est bien celui qu'assignent les chaleurs de formation des différents azotates considérés.

chaleur croissante une solution concentrée de nitrate de manganèse, on voit déjà à 140° se déposer des flocons bruns au sein du liquide. A 155°, une décomposition rapide, et qui s'effectue en même temps dans toute la masse avec dégagement de vapeurs nitreuses, transforme le tout en peroxyde pur et anhydre, formant un enduit miroitant sur les parois des récipients ; ce peroxyde, ainsi préparé, est insoluble dans l'acide nitrique faible : l'acide concentré n'en dissout que des traces à chaud.

Les nitrates de cobalt et de nickel se décomposent à peu près comme celui de manganèse, mais à une température un peu plus élevée, en donnant des sesquioxydes noirs, qui, eux, se dissolvent facilement dans l'acide nitrique faible avec dégagement d'oxygène.

L'azotate d'ammoniaque est sans action sur les peroxydes noirs de manganèse, nickel et cobalt.

3° *Nitrates qui se décomposent avec dégagement de vapeurs et formation partielle de sous-nitrates à la température de* 250 *à* 350°. — Les nitrates de magnésie et de zinc appartiennent à cette catégorie. Une solution de nitrate de magnésie concentrée bout à 170° : il distille alors de l'eau pure. De 210° à 310°, il se dégage un peu d'acide nitrique pur; c'est vers 330° seulement qu'apparaissent les premières bulles d'oxyde azotique au milieu du liquide bouillant. A ce moment, le dixième environ de l'acide du nitrate s'est dégagé : il s'est formé un nitrate basique qui, par lavage à l'eau, laisse un résidu insoluble d'hydrate de magnésie avec peut-être un peu de sous-nitrate. Le nitrate de magnésie qui a été ainsi chauffé jusqu'à commencement de vapeurs rutilantes est, bien entendu, soluble dans l'acide nitrique dilué, et l'est également dans le nitrate d'ammoniaque concentré, légèrement chauffé, avec fort dégagement d'ammoniaque.

Le nitrate de zinc se comporte de même.

4° *Nitrates indécomposables à la température maxi-*

mum du bain d'huile : ce sont les nitrates alcalins et alcalino-terreux, qui ne se décomposent qu'à partir du rouge.

La marche proposée par H. Sainte-Claire Deville pour la séparation de ces différents oxydes découle immédiatement de ces différentes propriétés. Nous la résumerons en quelques mots : tous les oxydes sont amenés à l'état de nitrates en solution par un traitement préalable approprié ; la solution est évaporée graduellement jusqu'à une température de 200 à 250°, ou même un peu au-dessus, jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses s'il s'en est produit. D'après ce que nous venons de dire, le résidu se compose de :

Bioxyde de manganèse. Alumine hydratée. Oxyde ferrique.	Nitrate et sous-nitrate de MgO.	Nitrates alcalins et alcalino-terreux.

La masse est humectée de nitrate d'ammoniaque concentré, et chauffée, en répétant au besoin l'opération, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque dont la quantité est ordinairement en rapport direct avec la proportion de sous-nitrate de magnésie (et de zinc) qui s'est formé. On laisse digérer à une douce chaleur après avoir ajouté de l'eau : l'alumine, l'oxyde de fer et le bioxyde de manganèse restent seuls insolubles, en masse assez dense et poreuse pour être entièrement lavée par décantation (*). Une digestion à chaud du résidu dans l'acide azotique de concentration moyenne dissout les

(*) Deville indique que, par suite de la présence des matières organiques, ou bien si l'on a trop fortement calciné les nitrates, un peu de MnO^2 passe à l'état d'oxyde inférieur sur lequel agit légèrement le nitrate d'ammoniaque. Il peut ainsi passer en solution des traces de manganèse qu'on retrouve plus tard avec la magnésie, dont on le sépare facilement ; mais, ajoute-t-il avec raison, « aucune méthode n'obvie mieux que celle des nitrates à cet inconvénient ».

oxydes de fer et d'alumine et laisse le bioxyde de manganèse comme résidu.

Méthodes fondées sur la différence de stabilité des hyposulfites. — Un assez grand nombre de procédés de séparation sont basés sur l'addition d'hyposulfite de soude à des solutions neutres (ou peu acides) de chlorures ou de sulfates métalliques, froides ou bouillantes, suivant les cas; l'hyposulfite de soude, sel formé d'une base forte et d'un acide de force moyenne, fait la double décomposition avec les chlorures ou sulfates métalliques — pour les raisons que nous exposerons au chapitre III — en les réduisant, le cas échéant, au minimum d'oxydation. L'équilibre qui tend à s'établir dans cette double décomposition est constamment détruit pour beaucoup d'hyposulfites qui sont peu stables et se décomposent spontanément en sulfures insolubles et acide sulfurique (qui lui-même réagit sur l'hyposulfite en excès pour donner $S + SO^2$ et du sulfate de soude), en sorte que l'on peut finalement avoir l'un des métaux précipités à l'état de sulfure mélangé de soufre, tandis que les hyposulfites des autres métaux, plus stables, restent en solution.

L'exactitude des séparations dépend donc essentiellement du plus ou moins de stabilité des différents hyposulfites en solution à froid et à chaud. On peut à cet égard les subdiviser en trois groupes :

1° *Hyposulfites se décomposant plus ou moins vite à froid, rapidement à chaud.* — Les hyposulfites des métaux de la famille du cuivre (le cadmium excepté) et de l'étain appartiennent à ce groupe. Les sels solubles de ces métaux additionnés d'hyposulfite de soude donnent des précipités insolubles d'hyposulfite qui se dédoublent rapidement en sulfures et acide sulfurique libre : toutes ces décompositions, exothermiques, sont accélérées par élévation de température. Avec les sels d'argent, par

exemple, il se produit un précipité blanc qui noircit très vite, conformément à la réaction :



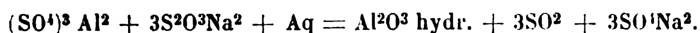
$$S^2O^3Ag^2 + H^2O = Ag^2S + SO^4H^2.$$

Avec les sels de cuivre, la liqueur passe du bleu au brun par suite de la réduction du sel cuivrique à l'état cuivreux, puis il se forme un précipité blanc jaunâtre d'hyposulfite se dédoublant rapidement en acide sulfurique et Cu^2S noir.

Avec le chlorure stanneux, il y a précipitation à chaud d'un mélange complexe de soufre, sulfure et oxychlorure, tandis qu'avec l'antimoine il y a seulement formation de sulfure Sb^2S^3, le précipité étant empêché pour l'étain, mais non pour l'antimoine, par l'acide oxalique libre (A. Carnot). Toutefois le sulfure d'antimoine rouge ainsi précipité est légèrement soluble à chaud, ainsi que je l'ai constaté, dans l'acide oxalique concentré et dans l'acide chlorhydrique très dilué (à 2 p. 100) : la précipitation de l'antimoine par l'hyposulfite de soude, en liqueur bouillante, n'est donc complète que si l'acide libre de la liqueur est exactement neutralisé par l'hyposulfite de soude.

L'aluminium et le titane se rattachent à ce groupe.

Avec les sels d'aluminium, il se produit un précipité partiel à froid de soufre et d'hydrate d'alumine, le sulfure d'aluminium étant décomposé par l'eau. Le précipité n'est pas complet à cause de la formation de sulfite d'aluminium très soluble et assez stable à froid ; mais, si l'on fait bouillir jusqu'à disparition de toute odeur sulfureuse, le sulfite d'alumine très hydrolysé à chaud finit par être entièrement décomposé et la précipitation est totale (Chancel). La réaction peut être représentée en définitive par l'équation :



$$(SO^4)^3\,Al^2 + 3S^2O^3Na^2 + Aq = Al^2O^3 \text{ hydr.} + 3SO^2 + 3SO^4Na^2.$$

Le titane se comporte comme l'aluminium.

2° *Hyposulfites stables à froid, rapidement décomposés à chaud.* — Il n'y a guère que le cadmium qui rentre dans cette catégorie : à froid, les solutions de chlorure de cadmium additionnées d'hyposulfite de soude précipitent un peu de cadmium, et la liqueur doit être très acide si l'on veut empêcher toute précipitation. A l'ébullition au contraire, en neutralisant l'acide fort libre par un excès d'hyposulfite de soude, l'hyposulfite de cadmium se décompose rapidement, et il y a précipitation complète du cadmium sous forme de CdS, comme avec les métaux de la famille du cuivre ; avec de l'acide oxalique libre, la précipitation de CdS est également complète à l'ébullition.

3° *Hyposulfites stables à froid et à chaud.* — Les hyposulfites de la série magnésienne : Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, sont solubles et stables à froid et à chaud. Si la liqueur est acide, l'hyposulfite de soude en dépose du soufre et donne un sulfite soluble et également stable. Les sels ferriques additionnés à froid d'hyposulfite donnent d'abord une solution rouge brun, puis il se dépose du soufre, et l'on a une solution de sulfite ferreux. Ce n'est qu'à des températures supérieures à 100° que ces hyposulfites, chauffés en vase clos, peuvent donner lieu à une décomposition avec formation de sulfure : à 130° pour les sels ferreux, à 120° pour ceux de zinc ; ceux de manganèse ne précipitent pas (Gibbs). Les sels de nickel et de cobalt forment la transition avec la classe précédente : j'ai constaté qu'à froid, au bout de vingt-quatre heures, l'hyposulfite de soude ne donne aucun précipité en liqueur neutre ; à l'ébullition, la liqueur noircit peu à peu et dépose un peu de sulfure, mais le précipité ne se forme pas pour peu que la liqueur contienne un acide fort libre. J'ai observé, en outre, que, si l'on concentre à l'ébullition de l'hyposulfite de soude additionné de sels de fer, nickel ou zinc, il arrive un moment où le point d'ébullition s'élève assez pour qu'il y ait dépôt de sulfure ; ce résultat s'observe

surtout nettement avec le nickel et le zinc. Il en résulte que, si l'on chauffe des solutions étendues dans des ballons peu remplis et dont les parois non baignées par le liquide sont échauffées notablement au-dessus de 100°, on peut constater la formation de sulfure sur ces parois.

En définitive, on peut considérer que pratiquement les hyposulfites de la série magnésienne sont stables à chaud et à froid, à la condition que la liqueur soit acide et que sa température ne dépasse pas 100°. Il en est de même *a fortiori* des hyposulfites alcalino-terreux et alcalins, qui ne peuvent en tout cas donner lieu, par action des acides, qu'à un précipité de soufre, avec formation de sulfite.

Il résulte de cette classification que, parmi les nombreuses méthodes proposées pour la séparation des métaux par addition d'hyposulfite de soude, trois seulement sont très exactes, même en faisant varier l'acidité initiale des liqueurs dans des limites assez étendues : 1° la séparation du cuivre d'avec tous les métaux de la série magnésienne (méthode de Flajolot), en liqueur bouillante légèrement sulfurique additionnée d'hyposulfite de soude jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité noir de Cu^2S, à condition que la liqueur reste acide, soit assez étendue, et que les parois non mouillées du ballon ne soient pas chauffées au-dessus de 100° ; 2° la séparation du fer et de l'alumine par la méthode de Chancel, en ayant soin d'ajouter l'hyposulfite dans la liqueur froide très légèrement chlorhydrique, de ne chauffer qu'après décoloration complète et de maintenir à l'ébullition jusqu'à disparition de toute odeur d'SO^2 ; 3° la séparation du cadmium et du zinc en liqueur bouillante légèrement oxalique (A. Carnot) (*).

La séparation de l'étain et de l'antimoine en liqueur

(*) A. Carnot, *Ann. des Mines*, août 1898.

bouillante oxalique, d'après la méthode de A. Carnot (*), est susceptible de donner des résultats précis, mais à la condition expresse de neutraliser exactement les acides libres par l'hyposulfite lui-même.

Enfin, la séparation du cuivre et du cadmium par action de l'hyposulfite sur une solution froide acidulée (méthode de Vortmann) (**) ne peut donner que des résultats très incertains, d'après ce que nous avons dit plus haut des propriétés de l'hyposulfite de cadmium.

Méthodes volumétriques par oxydation ou réduction. — Le principe des méthodes volumétriques est de former avec le corps à doser dans une solution une réaction bien déterminée au moyen d'un réactif en liqueur de titre connu, dont le volume nécessaire à la réaction permet, d'après l'équation de celle-ci, de déduire aisément le poids de l'élément cherché.

La condition que doivent donc nécessairement remplir de telles méthodes est que le moment précis où l'on ajoute le plus léger excès de la liqueur titrée, en sus de ce qui est strictement nécessaire pour produire la réaction complète, soit marqué avec une grande netteté par un phénomène bien tranché : dans les méthodes volumétriques par réactions irréversibles, qui sont toujours des phénomènes d'oxydation ou de réduction, on se sert, comme réactifs oxydants, de permanganate de potasse ou de solutions d'iode en présence d'amidon, dont la couleur est extrêmement vive, et le phénomène marquant la fin de la réaction est l'apparition ou la disparition de cette couleur, suivant qu'on opère par oxydation ou par réduction.

La netteté du phénomène est évidemment en rapport avec la vitesse de la réaction. Si nous nous reportons en

(*) A. Carnot, *C. R.*, 26 juillet 1886.
(**) Vortmann, *Zeitschrift für anal. Ch.*, 1881.

effet à la courbe représentant la vitesse des réactions irréversibles dans un liquide homogène (p. 181) et que nous supposions le réactif ajouté du premier coup en quantité exactement équivalente à celle du corps à doser, l'allure de la courbe montre que la couleur du réactif ne disparaîtra pas subitement, mais s'atténuera progressivement, d'autant plus vite que la tangente à la courbe est plus redressée.

Pour une réaction extrêmement rapide, comme celle de l'iode sur l'hyposulfite de soude, la courbe se confondra au bout d'un instant très court, une fraction de seconde, avec son asymptote ; pour une réaction beaucoup plus lente, comme celle du permanganate de potasse sur le chlorure de manganèse, ou même les sels ferreux, elle ne le fera qu'au bout d'un temps beaucoup plus long, pouvant atteindre plusieurs minutes, même à l'ébullition.

Si, nous plaçant maintenant dans les conditions ordinaires de la pratique, nous versons le réactif goutte à goutte, les premières portions donneront une décoloration immédiate, parce qu'elles correspondent à la partie de la courbe où la tangente est très redressée ; les dernières donneront au contraire une décoloration lente, parce qu'elles correspondent aux points où la tangente se rapproche de l'horizontale.

Or, ce que l'on entend par *l'apparition ou la disparition d'une teinte persistante* n'a rien d'absolu, et dépend de l'acuité de vision de l'opérateur, du délai arbitraire qu'il adopte entre la chute de chaque goutte de réactif et l'appréciation de l'effet produit, etc. C'est au moment où la vitesse de réaction correspondra par exemple au point C de la courbe (Voir p. 181) qu'il admettra que la réaction est terminée ; il commettra donc une erreur relative mesurée par le rapport $\frac{C'C}{C'D} = \frac{p - a}{p}$ variable suivant l'opérateur, et d'autant plus grande que la réaction est plus lente.

Toutes les méthodes volumétriques basées sur les réactions irréversibles sont sujettes à la même cause d'erreur; toutefois on peut annihiler celle-ci presque complètement en opérant par *comparaison*, c'est-à-dire que, au lieu d'évaluer le corps à doser d'après le poids du réactif contenu dans le volume correspondant de liqueur titrée employée, on détermine le titre de celle-ci en faisant une opération identique avec une solution contenant un poids déterminé p_1 du corps qu'il s'agit de doser, pris sensiblement avec la même concentration que dans la première opération. L'erreur relative pourra alors être extrêmement réduite; on obtiendra en effet dans cette seconde opération une courbe semblable à celle de la première, et l'on prendra pour point final de la réaction un point correspondant à une valeur a_1 de l'ordonnée, par suite à une erreur relative $\frac{p_1 - a_1}{p_1}$. La teneur que l'on adoptera pour le corps à doser sera $\frac{a}{a_1}$, alors que la teneur exacte est évidemment $\frac{p}{p_1}$; mais, si l'on a opéré dans les deux cas exactement de la même manière, avec des poids p et p_1 et des concentrations aussi rapprochés que possible, on aura la même erreur relative dans les deux opérations, c'est-à-dire que l'on a $\frac{p_1 - a_1}{p_1} = \frac{p - a}{p}$; d'où l'on tire facilement:

$$\frac{a}{a_1} = \frac{p}{p_1}.$$

Le résultat obtenu est donc rigoureusement exact si l'on a opéré dans des conditions identiques, et il le sera en tout cas d'autant plus que l'on se rapprochera davantage de ces conditions.

C'est grâce à ce mode de titrage par comparaison que l'on peut légitimement compter sur des résultats exacts, même avec des méthodes donnant une erreur relative

assez forte, pourvu que celle-ci soit la même dans toutes les opérations; et c'est aussi ce qui explique pourquoi deux opérateurs estimant de façon assez différente le terme de la réaction dans une opération déterminée peuvent cependant obtenir des résultats concordants en opérant par comparaison.

Les mêmes considérations s'appliquent aux erreurs que l'on peut commettre par suite de *réactions intermédiaires*, dont l'effet vient s'ajouter à celui de la vitesse de réaction. Un exemple typique à cet égard est celui du dosage du manganèse par la méthode dite de « Guyard-Volhard ». La réaction utilisée est la suivante :

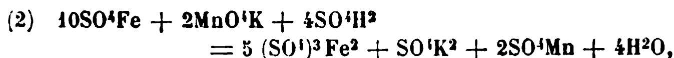


$$(1)\quad 3MnCl^2 + 2MnO^4K + 2H^2O = 2KCl + 5MnO^2 + 4HCl.$$

Comme l'acide chlorhydrique mis en liberté réagirait à son tour sur MnO^2 pour régénérer $MnCl^2$, il convient d'ajouter un corps assez basique pour saturer HCl sans toutefois précipiter l'oxyde MnO du chlorure, sur lequel l'oxygène de l'air agirait pour son propre compte : on ajoute dans ce but un excès de carbonate de chaux ou plus généralement d'oxyde de zinc.

La réaction du permanganate de potasse sur le chlorure de manganèse étant très lente à froid, on l'accélère par chauffage, et l'on ajoute dans la liqueur chaude MnO^4K titré, goutte à goutte : tant qu'il reste $MnCl^2$, le caméléon produit immédiatement une coloration brune qui se résout rapidement en un précipité se déposant avec l'excès de ZnO; l'action se ralentit peu à peu, et finalement une ou deux gouttes de caméléon donnent à la liqueur surnageante une teinte rose persistant pendant plusieurs minutes, et l'on admet que la réaction est alors terminée.

Une solution de caméléon titrée par rapport au fer d'après l'équation connue :



$$(2)\quad 10SO^4Fe + 2MnO^4K + 4SO^4H^2 = 5\,(SO^4)^3Fe^2 + SO^4K^2 + 2SO^4Mn + 4H^2O,$$

et dont 1 centimètre cube correspondrait à n milligrammes de fer, devrait, d'après l'équation (1), être équivalente à $n \times 0,2944$ milligrammes de Mn par centimètre cube. Or l'expérience de nombreux laboratoires industriels indique qu'il faut substituer au coefficient 0,2944 un coefficient notablement différent : 0,3104 d'après L. Campredon (*) — 0,307 d'après A. Wencélius (**) — 0,304 d'après E. Prost (***), chiffres correspondant respectivement à 94,8 — 95,8 — 96,8 p. 100 de la quantité de caméléon qu'il faudrait employer d'après l'équation (1); enfin d'autres chimistes : Ledebur (****), L.-L. de Koninck (*****), admettent qu'il faut employer le coefficient théorique.

Il ressort de ces chiffres, qui résultent tous d'expériences comparatives très multipliées et faites avec un égal soin, que l'écart entre la quantité théorique de caméléon et la quantité versée jusqu'à apparition de la coloration rose persistante varie de 0 à 5,4 p. 100 suivant les opérateurs. Cet écart tient précisément, d'après nos recherches personnelles, à ce que, suivant la façon d'opérer, il se produit plus ou moins d'oxyde intermédiaire entre Mn^3O^4 et MnO^2, tel que le manganite de manganèse de A. Carnot $5MnO^2, MnO$ ou Mn^6O^{11}, qui, s'il se formait seul, correspondrait au coefficient 75,0 p. 100, ou celui $9MnO^2, MnO = Mn^{10}O^{19}$ de Meineke, qui correspondrait au coefficient 84,3 p. 100. Divers auteurs : Gorgeu (******), A. Carnot (*******), avaient déjà signalé l'incertitude qu'apporte la formation de cet

(*) L. Campredon, *Guide pratique du chimiste métallurgiste*, p. 472; Paris, 1898.
(**) A. Wencélius, *Méthodes d'analyse des laboratoires d'aciéries Thomas*, p. 81 ; Paris, 1902.
(***) E. Prost, *Manuel d'analyse chimique appliquée*, p. 145 ; Paris, 1903.
(****) Ledebur, *Leitfaden f. Eisenh. Labor.*, 6e éd., p. 27 ; 1903.
(*****) L.-L. de Koninck, *Bull. de la Soc. Chim. de Belgique*, janvier 1904.
(******) Gorgeu, *Bull. de la Soc. Chim. de Paris*, 1893, p. 492.
(*******) A. Carnot, *Méthodes d'analyse des fers, fontes et aciers*, p. 101 ; 1895.

oxyde dans les résultats de la méthode de Guyard-Volhard, et cependant cette méthode s'est généralisée dans les laboratoires industriels où on la considère comme donnant des résultats aussi exacts que les dosages pondéraux.

Dans les vérifications, ci-après résumées, que j'ai faites sur cette méthode, en reprenant les modes opératoires indiqués par les différents auteurs, je me suis placé, en règle générale, dans les conditions ordinairement adoptées en pratique pour les essais industriels de manganèse (*).

Avec une liqueur très chaude, additionnée d'un grand excès de ZnO pur précipité (10 grammes) — mode opératoire de L. Campredon qui produit le plus vite le dépôt du précipité — j'ai d'abord constaté que le liquide est *complètement dépouillé de* $MnCl^2$ lorsqu'on a versé 85 p. 100 environ de la quantité théorique de caméléon, ce qui donne sensiblement au précipité (abstraction faite de la combinaison qu'il peut former avec ZnO) la composition de l'oxyde salin de Meineke. A partir de ce moment, c'est donc entre le précipité déjà formé et le caméléon ajouté que se fera la réaction. Or, cette réaction entre deux corps, l'un solide, l'autre liquide, est fort lente, et sa vitesse dépend de l'état physique, plus ou moins colloïdal, du précipité : ainsi que je l'ai constaté, l'élévation de température l'accélère, tandis que la présence de corps basiques la retarde et la rend finalement incomplète, même avec une ébullition de plusieurs heures.

L'inégale influence de ces différents facteurs permet de produire pratiquement à volonté *deux termes succes-*

(*) C'est-à-dire en opérant sur une quantité de $MnCl^2$ pur correspondant exactement à $0^{gr},200$ de MnO^2, et dissoute dans 1/2 litre d'eau contenant 1 centimètre cube d'HCl concentré. Pour le titrage, je me suis servi de caméléon pur à 6 grammes par litre ; d'après l'équation (1), il faut théoriquement $40^{cm3},1$ de ce caméléon pour la quantité de $MnCl^2$ mise en essai.

sifs distincts de la réaction pour un même essai. En partant d'une liqueur bouillante à laquelle on ajoute à ce moment 10 grammes de ZnO en bouillie, puis titrant aussitôt sans réchauffer le liquide, en agitant fortement pendant 30 secondes après chaque addition, et laissant ensuite reposer un instant pour vérifier la teinte du liquide éclairci — l'opération durant en tout 15 à 20 minutes — la quantité de caméléon versée jusqu'à teinte rose correspond d'une façon très constante à 95,8 p. 100 de la quantité théorique (chiffre que donne le coefficient 0,307 de A. Wencélius). Si l'on porte alors le liquide à l'ébullition, il se décolore, et, si l'on continue l'addition de caméléon jusqu'à nouvelle apparition de la teinte rose permanente, en faisant bouillir 1 à 2 minutes entre chaque addition, on obtient un second terme — moins constant que le premier — correspondant en moyenne à 97,5 p. 100 de la quantité théorique de caméléon : la teinte rose persiste alors plus de vingt-quatre heures après refroidissement.

Ces deux termes de réaction, obtenus, le premier sans réchauffement du liquide, le second en le faisant bouillir plus ou moins longtemps après chaque addition de caméléon, se retrouvent quel que soit le mode opératoire, mais avec des coefficients variant d'un mode à l'autre ; voici quelques exemples de ceux que j'ai obtenus :

	1er terme	2e terme
HCl saturé par CO^3Ca en grand excès (10 gr.)..	94,6	98,0
— ZnO en grand excès (10 gr.)....	95,8	97,5
— ZnO sans excès...............	98,5	99,3
— acétate de soude en léger excès.	97,3	100,2
HCl non saturé (liqueur acide à $\frac{1}{500}$)..........	95,8	(A)

(A). — Avec HCl libre, le second terme ne peut être obtenu exactement, l'acide, par ébullition prolongée, décolorant le caméléon bien au delà de la quantité théorique : dans ce cas, le précipité prend la couleur *noir gris* de MnO^2 pur, tandis que dans tous les autres modes opératoires la couleur du précipité est toujours plus ou moins brune, dénotant la présence d'oxydes salins inférieurs à MnO^2.

Si l'on maintient constamment le liquide à 100° pendant toute la durée de l'essai, les deux termes se confondent naturellement en un seul (le second du tableau précédent). En particulier, en saturant HCl exactement par ZnO sans excès, ce qui est le mode opératoire de L.-L. de Koninck, on obtient un coefficient 99,5 à 100,0 se confondant avec le chiffre théorique, comme l'a indiqué avec raison cet auteur; de même avec l'acétate de soude. Dans ces deux cas, l'oxyde de manganèse formé est beaucoup plus gélatineux qu'en présence de ZnO et reste plus longtemps en suspension : on conçoit donc qu'il puisse ainsi réagir beaucoup plus complètement sur le caméléon. Il ne faudrait pas en conclure cependant que, dans ce cas, la réaction se passe conformément à l'équation théorique: en filtrant la liqueur après avoir ajouté 86 p. 100 du caméléon théorique, je n'ai plus en effet employé que 7,3 p. 100 pour achever le titrage sur le filtrat. Le précipité formé est donc encore là un oxyde salin inférieur à MnO^2.

Enfin, pour m'assurer que les oxydes salins inférieurs à MnO^2 sont bien susceptibles de réagir à chaud sur le caméléon, j'ai préparé l'oxyde salin de A. Carnot Mn^6O^{11} et constaté que, à l'ébullition, il est susceptible de décolorer jusqu'à 13,5 p. 100 de caméléon.

En résumé, le terme de la réaction dépend donc essentiellement de la façon d'opérer, qui laisse plus ou moins d'oxyde salin dans le précipité suivant la vitesse de l'opération et les réactions intermédiaires qui se produisent; mais, malgré les écarts que dénote la variété des coefficients proposés, la méthode de Guyard-Volhard est cependant susceptible de donner des résultats exacts, pourvu que l'on titre le caméléon par comparaison avec une solution contenant un poids connu de manganèse sous forme de chlorure, et que l'on suive exactement la même marche dans toutes les opérations :

d'après ce que nous avons dit plus haut, l'erreur relative, dont le coefficient adopté donne la mesure, reste alors toujours sensiblement la même, et le dosage est encore susceptible d'une précision très acceptable (*).

CHAPITRE III.

ÉTUDE DES DOUBLES DÉCOMPOSITIONS SALINES PAR LA MÉTHODE CALORIMÉTRIQUE.

Les réactions réversibles en analyse. — Le cas le plus fréquent des opérations à effectuer en analyse est celui d'un liquide homogène contenant, à l'état de solution aqueuse, les différents éléments à doser sous forme de substances salines. On cherche alors, en ajoutant à la solution un réactif approprié : acide, base ou sel, à former avec un seul des éléments contenus en solution un *corps gazeux* ou un *précipité insoluble* qui lui-même est un acide, une base ou un sel produit par *double décomposition* entre les éléments de la solution et le réactif introduit. La séparation de l'élément considéré doit être pratiquement *complète*, c'est-à-dire que le gaz ou le précipité qui s'élimine doit contenir la totalité de l'élément avec un degré d'approximation de l'ordre de sensibilité des appareils de mesure employés.

Le point de vue auquel on doit donc se placer constamment en analyse minérale est celui qui a guidé Ber-

(*) Le choix du mode opératoire dépend du genre d'essais que l'on a en vue. En tenant compte de la rapidité de dépôt du précipité, plus grande avec excès de ZnO que sans excès, c'est en somme le mode opératoire avec grand excès de ZnO (10 grammes) ajouté à la liqueur bouillante et très légèrement acide de $MnCl^2$, et titrage sans réchauffer en 15 à 20 minutes, qui me paraît convenir le mieux à tous les cas, depuis les pyrolusites les plus riches jusqu'à des aciers à 0,4 p. 100 de manganèse.

thollet dans ses recherches sur la « Statique Chimique » des doubles décompositions salines, et dont les résultats peuvent se résumer dans l'énoncé suivant :

La décomposition d'un sel par un acide, une base ou un sel est d'autant plus complète que de l'échange des acides et des bases peut résulter un composé moins soluble ou plus volatil que les corps réagissant dans les circonstances de l'expérience.

C'est, en somme, sur cette loi empirique qu'ont été fondées presque toutes les méthodes d'analyse basées sur *la précipitation chimique de composés définis* dont les poids permettent de calculer ceux des éléments ainsi séparés à l'état insoluble au milieu d'une liqueur facile à séparer par filtration du précipité, ou se séparant d'eux-mêmes par dégagement à l'état gazeux. Mais il n'y a aucun corps acide, basique ou salin rigoureusement insoluble dans l'eau, et les précipités considérés en analyse minérale comme les plus insolubles : le phosphate ammoniaco-magnésien, le sulfate de baryte, etc., ont en réalité des solubilités de l'ordre du millionième dans l'eau pure, c'est-à-dire que 1 litre d'eau pure saturée en contient 1 à 2 milligrammes, poids qui dépasse déjà largement la précision de nos appareils de mesure. A ce point de vue, on voit déjà que l'emploi de faibles volumes de liqueur s'impose en chimie analytique. La précipitation n'est donc jamais absolument complète du fait même de la solubilité relative des précipités dans l'eau pure, et l'expérience montre que cette solubilité est encore fréquemment accrue par la présence des réactifs déjà introduits ou des produits de la double décomposition saline ayant donné le précipité cherché : c'est ainsi que la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau, qui est sensiblement nulle quand l'eau est pure ou seulement azotique, devient très appréciable en présence du nitrate de soude qui se produit nécessairement dans le dosage de l'argent par la méthode

de Gay-Lussac, où le précipité de chlorure d'argent est formé par double décomposition entre le nitrate d'argent et le chlorure de sodium.

D'une façon générale, les doubles décompositions salines ou actions réciproques des acides, des bases et des sels donnent lieu à des *réactions incomplètes* limitées par la réaction inverse, ou *équilibres chimiques*, même lorsqu'il se produit un précipité insoluble dans l'eau ou un corps volatil, et l'objet presque exclusif de l'analyse minérale doit être la recherche des conditions dans lesquelles l'équilibre de ces *réactions réversibles* peut être déplacé dans le sens de la *réaction pratiquement totale*.

La même étude s'impose à fortiori pour les méthodes volumétriques, si nombreuses aujourd'hui, utilisant les doubles décompositions salines, non plus pour obtenir un composé défini insoluble, mais une réaction au sein du liquide sans précipitation, le terme de la réaction étant simplement indiqué par un changement de couleur dû à un excès du réactif ajouté.

L'étude de ces conditions peut être faite par deux méthodes différentes :

1° Une méthode que j'appellerai *calorimétrique*, consistant à considérer exclusivement les masses réagissantes et les dégagements calorifiques dans les doubles décompositions salines, et à utiliser les données du calorimètre pour prévoir le sens du déplacement de l'équilibre à l'aide des principes de la thermodynamique. Cette méthode nous permettra d'expliquer les procédés d'analyse basés sur les doubles décompositions salines sans faire d'hypothèse sur la constitution des molécules salines en solution aqueuse. Elle admet seulement que la chaleur est le seul mode d'énergie susceptible de varier dans le système où se produit la réaction chimique, réalisée dans un calorimètre à température sensiblement constante. L'énergie correspondant à l'état électrique, lumineux, etc., du

système est donc supposée constante ou du moins ne donner lieu qu'à des variations d'un ordre de grandeur négligeable par rapport aux effets calorifiques, ce qui représente bien les conditions réalisées dans la pratique de l'analyse minérale.

2° Une méthode que l'on peut appeler *électrolytique*, qui attribue aux solutions salines une constitution moléculaire hypothétique basée sur la façon dont elles se comportent sous l'influence d'un courant électrique produit par une source extérieure à la solution, et partageant la molécule dissoute en deux éléments ou groupes d'éléments appelés *ions*, mis en liberté sur les électrodes : H et Cl pour HCl, K^2 et SO^4 pour SO^4K^2, Na et OH pour NaOH, etc. Dans cette méthode, on admet (et c'est là le point qui constitue l'hypothèse) que, dans une solution saline *non soumise à un courant électrique*, et dont l'état électrique est par suite constant, les molécules sont encore plus ou moins dissociées en ions libres, qui seuls jouent un rôle actif dans les doubles décompositions salines. On étend d'ailleurs aux masses des ions et des molécules non dissociées les lois de l'équilibre tirées des principes de la thermodynamique, mais sans s'attacher spécialement aux effets calorifiques des réactions, qui, dans cette méthode, sont remplacés par les *conductibilités électriques*, en rapport avec le degré de dissociation des molécules chimiques en ions libres.

La méthode électrolytique, qui est celle adoptée par W. Ostwald dans ses *Principes scientifiques de la chimie analytique*, est certainement plus séduisante *a priori* que la méthode calorimétrique, en ce qu'elle se rattache à la théorie générale de S. Arrhénius, permettant de coordonner tout un ensemble de phénomènes, en apparence anormaux, dans les domaines les plus variés : pressions osmotiques, cryoscopie, ébullioscopie, conductibilités électriques, etc. Mais, comme nous le verrons par la suite,

des faits de plus en plus nombreux ont été établis dans ces dernières années, notamment par le professeur Kahlenberg, de l'Université de Wisconsin, qui jettent un certain doute sur la légitimité de l'extension de la théorie électrolytique aux solutions salines assez concentrées que l'on emploie couramment en analyse minérale, et, dans ces conditions, il nous parait préférable, pour expliquer les procédés d'analyse, de recourir à la méthode calorimétrique qui, elle, est exempte d'hypothèses et ne fait appel qu'à des réactions manifestes. Au reste, les deux méthodes seront exposées successivement, et, dans les théories que je présenterai au courant de ce mémoire sur quelques-unes des opérations de l'analyse minérale fondées sur les doubles décompositions salines, j'aurai soin d'indiquer l'explication électrolytique d'Ostwald à côté de l'explication calorimétrique, en donnant les raisons qui me paraissent militer en faveur de cette dernière.

L'étude des doubles décompositions salines faite au point de vue calorimétrique, par laquelle nous commencerons, sera divisée en trois paragraphes : dans le premier, nous verrons comment on peut suivre le processus des doubles décompositions salines au moyen du calorimètre ; dans le second, nous exposerons les développements successifs qu'a pris la notion des équilibres chimiques dans les doubles décompositions salines, étudiées à un point de vue purement expérimental ; enfin, dans le troisième, nous indiquerons l'expression mathématique de la loi régissant ces équilibres, établie au moyen des principes de la thermodynamique, et nous verrons dans quelle mesure elle concorde avec les faits établis par l'expérience.

I. — DÉGAGEMENTS THERMIQUES DANS LES DOUBLES DÉCOMPOSITIONS SALINES.

L'œuvre immense de thermochimie édifiée par M. Berthelot fournit aisément toutes les données nécessaires à l'étude des doubles décompositions salines, faites au point de vue spécial de l'analyse minérale.

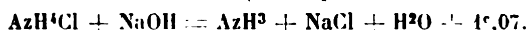
Neutralisation des acides par les bases. — Le point de départ, pour concevoir les réactions qui se produisent dans l'action mutuelle de deux sels en solution, est l'étude calorimétrique de la neutralisation des acides par les bases. D'une part, le même acide dissous dans l'eau dégage des quantités de chaleur très différentes avec les diverses bases, et, d'autre part, une même base dégage des quantités de chaleur très différentes avec les divers acides. C'est ce que montre le tableau suivant pour les principaux acides employés en analyse minérale et pour quelques bases choisies comme types dans chaque famille de métaux, tableau donnant la chaleur de formation des sels vers 15° obtenus à l'état dissous ou précipités, par neutralisation de la base et de l'acide dissous en général à raison de 1/2 équivalent par litre :

BASES	1/2 SO^4H^2	HCl	AzO^3H	Acide acétique	1/2 CO^2	1/2 H^2S
	cal.	cal.	cal.	cal.	cal.	cal.
NaOH	15,85	13,7	13,7	13,3	10,2	3,85
1/2 $Ca(OH)^2$	15,6	14,0	13,9	13,4	10,5	3,90
AzH^3	14,5	12,45	12,6	12,0	5,35	3,10
1/2 $Zn(OH)^2$	11,15	9,85	9,8	8,9	5,50 (solide)	9,6 (solide)
1/6 Fe^2O^3 hydr...	5,7	5,9	5,9	4,5	»	»
1/2 $Cu(OH)^2$.....	9,35	7,5	7,5	6,2	2,4 (solide)	15,8 (solide)
AgOH	7,25	20,6 (solide)	5,2	4,7	6,9 (solide)	27,9 (solide)

D'après ce tableau, on peut classer les acides en *forts*,

moyens et *faibles*, et de même les bases en *fortes*, *moyennes* et *faibles*, suivant les quantités de chaleur dégagées dans la neutralisation : $13^{c},5$ au moins pour les bases et acides forts, 13,5 à 12 pour les moyens, et au-dessous de 12 pour les faibles. L'ensemble des mesures effectuées par M. Berthelot a montré que les déplacements réciproques des acides ou des bases dans les sels sont d'autant plus complets que la différence des chaleurs de saturation de la même base par les deux acides est plus considérable, et réciproquement : le déplacement est pratiquement complet si la différence est très grande, partiel si elle est petite, comme le montrent les deux exemples typiques suivants (*) de ces déplacements réciproques :

Déplacement d'une base moyenne par une base forte



$$AzH^4Cl + NaOH = AzH^3 + NaCl + H^2O + 1^{c},07.$$

Le déplacement total correspondrait à $1^{c},25$.

$AzH^3 + NaCl$ dégagent seulement — $0^{c},05$, ce qui montre que le déplacement de NaOH, base forte, par AzH^3, base moyenne, est extrêmement faible.

Déplacement d'un acide moyen par un acide fort :



$$C^2H^3NaO^2 + AzO^3H = C^2H^4O^2 + AzO^3Na + 0^{c},45.$$

Le dégagement thermique est sensiblement égal à la différence des chaleurs de neutralisation de la soude par l'acide azotique et l'acide acétique : la réaction est donc à peu près complète. La réaction inverse de l'acide acétique sur l'azotate de soude dégage seulement — 0,05 ; l'action est très faible, mais pas nulle cependant : on sait en effet que l'on peut facilement dégager des traces d'acide chlorhydrique ou azotique en faisant bouillir un

(*) M. Berthelot. *Essai de mécanique fondée sur la thermochimie*, 1879 (t. II, p. 689 et 593).

chlorure ou un azotate alcalin avec un excès d'acide acétique.

Action de l'eau sur les sels en solutions : phénomènes d'hydrolyse. — Si l'on mesure les quantités de chaleur dégagées dans la neutralisation des acides par les bases en solution dans des volumes d'eau de plus en plus grands, on constate que la chaleur de neutralisation diminue en général quand la dilution augmente. Elle décroît extrêmement peu quand il s'agit d'acides forts agissant sur les bases fortes, notablement avec les acides faibles et les bases fortes, et réciproquement, enfin dans une proportion considérable avec les acides et bases faibles ; c'est ce que montrent les exemples suivants (*) :

	Volume 4 litres	Volume 24 litres	Différence des chaleurs dégagées
$KOH + AzO^3H$...	13,83	13,76	— 0,07
$B^2O^3 + NaOH$....	11,74	10,91	— 0,83
$B^2O^3 + AzH^3$....	9,44	7,27	— 2,17

Bien entendu, les chiffres obtenus au calorimètre sont corrigés de l'effet thermique produit par la quantité croissante d'eau agissant sur l'acide et la base séparément, effet parfois très marqué lorsque l'acide et la base forment des hydrates avec dégagement de chaleur.

La différence entre les chiffres des deux premières colonnes du tableau précédent, ou chaleur absorbée par la *dilution*, peut s'obtenir également en partant du sel tout formé dissous dans 4 litres et en ajoutant de l'eau, ce qui donne les mêmes résultats conformément au principe de l'état initial et de l'état final.

L'effet thermique de la dilution se produit complètement en quelques secondes, comme d'ailleurs celui de la saturation des bases par les acides.

(*) *Ibidem*, t. II, p. 216.

Cette chaleur absorbée par la dilution ne peut s'expliquer que par une combinaison de moins en moins complète de l'acide et de la base au fur et à mesure qu'ils sont étendus dans une plus grande quantité d'eau, ou, réciproquement, par une dissociation du sel dissous en acide libre et base libre d'autant plus avancée que le sel est plus dilué. D'après les principes de thermochimie, le degré de dissociation quand on passe d'une concentration donnée à une concentration plus faible est égal au rapport de la chaleur de dilution à la chaleur de formation du sel dans la concentration initiale : c'est à cette décomposition de la molécule saline par l'eau en acide libre et base libre qu'on donne le nom d'*hydrolyse*.

On pourrait être tenté d'attribuer l'effet thermique de la dilution à une action de l'eau sur les corps dissous, autre que la séparation du sel en ses deux composants devenus partiellement libres ; mais un grand nombre de réactions visibles mettent les phénomènes d'hydrolyse hors de doute et l'on peut établir facilement une chaîne ininterrompue d'intermédiaires entre les cas où l'hydrolyse se manifeste par un phénomène tangible et ceux où elle ne se traduit, comme dans les cas examinés ci-dessus, que par un effet thermique : l'importance capitale des phénomènes d'hydrolyse pour la compréhension des doubles décompositions salines, et l'explication des méthodes d'analyse qui en dérivent, nous oblige à entrer dans quelques détails à ce sujet.

Dans un certain nombre de cas, l'action décomposante de l'eau sur les sels est mise en évidence par la formation d'un produit insoluble ou volatil, comme dans l'action de l'eau :

1° Sur les chlorures d'antimoine et de bismuth, donnant des oxychlorures insolubles avec un fort dégagement de chaleur :



$$BiCl^3 + H^2O = BiOCl + 2HCl + 7^c,8$$

2° Sur le sulfate mercurique avec production du précipité de turbith minéral :



$$3SO^4Hg + 2H^2O = 2SO^4H^2 + SO^4Hg(HgO)^2;$$

3° Sur le perchlorure de fer qui, en liqueur étendue, donne surtout à chaud un précipité d'hydrate ferrique ou d'oxychlorure :



$$Fe^2Cl^6 + 6H^2O = Fe^2(OH)^6 + 6HCl.$$

Il en est de même avec l'acétate ferrique, hydrolysé encore plus facilement et plus complètement que le perchlorure, avec les sels stanniques, titaniques, etc.

Comme exemples de production de corps volatils : le bicarbonate de soude en solution diluée est décomposé en carbonate neutre et CO^2 libre qui reste dissous, mais que l'on peut mettre en évidence en l'entraînant par un courant de gaz inerte, l'hydrogène, par exemple, et en faisant barboter ce courant dans de l'eau de chaux. Dans beaucoup de cas, il suffit d'évaporer la solution et de condenser les vapeurs où l'on retrouve un peu de l'acide du sel : ainsi la distillation d'une solution d'acétate de zinc donne de l'acide acétique; celle de l'azotate ferrique, de l'acide azotique, etc. L'hydrolyse des solutions de sels ammoniacaux même d'acides forts peut être rendue manifeste, comme l'a montré M. Berthelot (*), en distillant des solutions étendues de ces sels : l'ammoniaque libérée par l'hydrolyse et très volatile se dégage, tandis que l'acide, qui forme avec l'eau une combinaison beaucoup plus fixe, reste dans l'appareil distillatoire et rend la liqueur de plus en plus acide. Un essai alcalimétrique du distillat, et acidimétrique du liquide fixe, permettent de trouver, en se contrôlant d'ailleurs, la proportion décomposée du sel. En opérant sur 10 grammes de sel dissous dans 1/4 de litre, et en recueil-

(*) *Ibidem*, t. II, p. 219.

lant l'eau qui distille jusqu'à réduction de moitié, M. Berthelot a trouvé que la décomposition atteint dans ces circonstances :

Pour le chlorhydrate.	1	millième environ
Pour l'azotate........	2	—
Pour le sulfate.......	5	—

Cette proportion est beaucoup plus forte pour les sels à acides organiques, qui sont bien plus hydrolysés que les sels précédents à acide fort (*).

Enfin, dans certains cas, on peut mettre l'hydrolyse en évidence par des réactions indirectes produites par l'acide ou la base libre du sel hydrolysé : si, par exemple, à une solution concentrée de borate de soude colorée en bleu par du tournesol, on ajoute de l'acide acétique jusqu'à ce que la teinte rouge commence exactement à se manifester et qu'on dilue ensuite avec une grande quantité d'eau, la couleur bleue réapparaît, démontrant la mise en liberté d'alcali. On peut également mettre en évidence la production de soude libre dans la dilution de borate de soude, en ajoutant de l'azotate d'argent à une solution concentrée de ce sel qui précipite du borate d'argent blanc, puis à une solution très diluée qui précipite de l'oxyde d'argent brun (H. Rose).

L'hydrolyse du chlorhydrate d'ammoniaque peut être démontrée en ajoutant de la phénolphtaléine à une solution concentrée de ce sel, puis assez d'ammoniaque pour

(*) Cette décomposition par l'eau des sels ammoniacaux à l'ébullition doit toujours être envisagée dans les précipitations faites à l'ébullition par addition d'ammoniaque à des solutions acides d'oxyde ferrique, d'alumine, etc. Dans beaucoup de cas, on a tendance, pour obtenir un précipité plus complet, à ajouter un très léger excès seulement d'ammoniaque et à chauffer longtemps pour expulser cet excès et rassembler le précipité : mais il faut avoir grand soin de vérifier à la fin que la liqueur n'est pas devenue acide, auquel cas la précipitation est forcément incomplète.

que la liqueur soit franchement rose : en étendant ensuite de beaucoup d'eau, la coloration rose disparait par suite de la mise en liberté d'un peu d'acide chlorhydrique (W. Ostwald).

Dans la saponification des éthers par l'eau, qui se rattache aux phénomènes d'hydrolyse, la mise en liberté de l'acide se manifeste de même par l'acidité croissante de l'eau, jusqu'à une certaine limite.

La dialyse permet de révéler la production d'acide libre dans l'hydrolyse, sans réaction apparente, d'un grand nombre de sels formés d'acides forts et de bases faibles : les acides étant *cristalloïdes* et les bases *colloïdes*, les premiers seuls traversent la membrane du dialyseur.

Enfin, on peut, dans certains cas, mettre en évidence l'hydrolyse des sels à acide ou base faible par le procédé suivant, basé sur les phénomènes d'absorption (décrits au chap. I, § 1). Nous avons vu que les corps à fonction basique ont un pouvoir absorbant sur le papier plus grand que les corps acides. Si donc on laisse s'étaler sur une feuille de papier filtre quelques gouttes d'une solution diluée d'un sel très hydrolysé, l'hydrate sera fixé sur le papier par absorption au centre du disque formé par l'étalement du liquide, tandis que l'eau ne contenant plus que l'acide s'éloignera vers la périphérie, et avec un réactif approprié on pourra discerner la zone que n'a pas dépassée l'hydrate. J'ai ainsi constaté que de l'acétate de plomb en solution concentrée (à 10 p. 100) s'étale encore d'une façon uniforme sur le papier-filtre : si l'on marque au crayon la limite atteinte et qu'on plonge le papier dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré, le disque noircit uniformément ; mais, avec une solution à 0,5 p. 100, le résultat est tout autre : H^2S ne noircit plus que le centre du disque sur lequel s'est précipité l'hydrate de plomb par absorption, et de l'eau absolument dépourvue

d'acétate de plomb a diffusé à plusieurs millimètres au delà de cette zone qui est très tranchée (*).

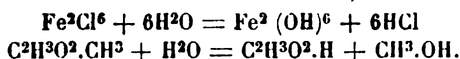
Toutes les hydrolyses énumérées ci-dessus, mises hors de doute par des réactions chimiques incontestables, sont accompagnées d'effets calorifiques (positifs ou négatifs suivant les cas) en rapport avec la proportion de sel décomposé par l'eau, et l'on voit que, entre une hydrolyse comme celle du chlorure de bismuth, appartenant à la catégorie des réactions chimiques très vives à fort dégagement thermique, jusqu'à l'hydrolyse des sels ammoniacaux, à acides forts, presque insensible au calorimètre, tous les cas intermédiaires se rencontrent et sont démontrés par des phénomènes irréfutables.

D'une façon générale, l'expérience montre que l'hydrolyse croît avec la dilution, quel que soit le signe du dégagement thermique. Elle augmente le plus souvent avec la température, parce que ces réactions absorbent presque toujours de la chaleur, ce qui est le cas habituel des dissociations simples en acide et base libres; quand elles en dégagent (cas de l'hydrolyse des chlorures d'antimoine et de bismuth donnant des oxychlorures insolubles), l'hydrolyse diminue avec la température conformément *au principe de l'opposition de l'action et de la réaction* de H. Le Châtelier, qui a été formulé dans toute sa généralité par son auteur, précisément à propos de l'anomalie que paraissait présenter l'hydrolyse du chlorure d'antimoine par rapport aux autres hydrolyses connues comme celle du sulfate mercurique (**).

(*) Cette expérience, qu'il est facile de répéter avec de nombreux sels de métaux lourds en solution très diluée, explique pourquoi les lavages à l'eau pure seule sont incapables d'enlever l'oxyde ainsi précipité ayant formé *teinture* avec le papier, ce qui amène dans beaucoup de cas à laver avec de l'eau acidulée pour éliminer complètement du filtre et du précipité l'oxyde d'un sel contenu dans le filtrat (lavage du sulfate de baryte précipité en liqueur ferrique, dans la méthode Arnold pour le dosage du soufre dans les fers, fontes et aciers, du sulfate de plomb précipité dans une liqueur cuivrique, etc.).

(**) H. Le Chatelier, *C. R.*, t. C, p. 737; 1885.

La vitesse avec laquelle se produit l'hydrolyse est extrêmement variable. La limite est obtenue presque instantanément, au sein du calorimètre, pour toutes les décompositions dans lesquelles l'eau n'est pas décomposée elle-même et forme seulement des hydrates solubles avec les deux parties dans lesquelles se subdivise la molécule du sel : c'est le cas de toutes les hydrolyses sans précipité insoluble de sels minéraux, tels que les sels ammoniacaux, le borate de soude, etc..., où l'effet calorifique définitif se produit en quelques secondes, comme dans la saturation des acides par les bases. Il n'en est pas de même dans les cas où la molécule de l'eau doit se scinder pour donner avec ses éléments de nouveaux groupements avec ceux du corps hydrolysé, comme dans l'hydrolyse du chlorure ferrique, la saponification des éthers par l'eau, etc. :



$$Fe^2Cl^6 + 6H^2O = Fe^2(OH)^6 + 6HCl$$
$$C^2H^3O^2.CH^3 + H^2O = C^2H^3O^2.H + CH^3.OH.$$

La réaction est alors ralentie en général par le travail préliminaire de décomposition des molécules d'eau intervenant, et la limite est souvent très longue à atteindre, notamment dans l'hydrolyse des éthers. Cependant, dans le cas analogue des sels de bismuth et d'antimoine, la limite est atteinte en quelques minutes à froid, à tel point qu'on peut ainsi doser le bismuth précipité par l'eau en excès sous forme d'oxychlorure ; il en est de même pour l'acétate ferrique précipité à chaud sous forme de sel basique. Par contre, la décomposition des oxysels stanniques et titaniques n'est terminée à l'ébullition qu'au bout d'un temps fort long. Nous verrons par la suite des applications très importantes en analyse minérale de ces inégales vitesses d'hydrolyse.

Les dissociations hydrolytiques sont d'ailleurs bien des phénomènes d'équilibre dans lesquels la réaction directe

est limitée par la réaction inverse, facile à réaliser en mettant en contact dans l'eau les produits de la réaction directe. La vérification du caractère réversible par rapport au facteur *concentration* est très simple pour les sels à hydrolyse instantanée comme les borates alcalins : ainsi l'absorption de chaleur, quand on ajoute son volume d'eau à une solution de borate d'ammoniaque faite à raison de 1 équivalent dans 4 litres d'eau, est de — 1°,0, et, si l'on produit directement le borate d'ammoniaque par saturation de l'acide et de la base, on obtient :

B^2O^6(1 éq. = 2 lit.) + AzH^3 (1 éq. = 2 lit.) dégage	$9^{cal},44$
B^2O^6(1 éq. = 4 lit.) + AzH^3 (1 éq. = 4 lit.) dégage	$8^{cal},44$
Différence :	$1^{cal},00$

La limite de combinaison est donc rigoureusement la même que la limite de décomposition, pour une même dilution. Avec les hydrolyses donnant lieu à des précipités insolubles, la même vérification est rarement possible à cause des transformations physiques des précipités (polymérisation sans doute), dans les cas, et ce sont les plus fréquents, où le précipité est de nature amorphe (colloïde), et devient rapidement insoluble dans l'acide libre, ayant perdu la fonction d'hydrate normal : les études de H. Le Châtelier sur la décomposition du sulfate mercurique par l'eau, où le précipité est de nature cristalline et ne subit pas de modifications physiques, ne laissent en tout cas aucun doute sur le caractère de réversibilité par rapport au facteur concentration.

Mêmes observations pour la réversibilité par rapport au facteur température. Les sels à hydrolyse simple, ne donnant que des produits solubles, reviennent à l'état initial après avoir été chauffés, comme l'a constaté dans nombre de cas M. Berthelot par la mesure des chaleurs dégagées par addition de 1 équivalent de soude à 1 équi-

valent du sel, avant chauffage, et après refroidissement; les chaleurs dégagées restent les mêmes. Mais, s'il se produit par hydrolyse un précipité amorphe, se modifiant avec le temps ou par la chaleur, comme c'est le cas des sels ferriques, le système ne revient plus forcément à l'état initial après un chauffage prolongé; en particulier, l'acétate ferrique, qui est très hydrolysable, chauffé quelques minutes à 100°, puis ramené à la température ordinaire, est intégralement décomposé, car la potasse y donne un dégagement de $+ 12^c,72$, et ce n'est qu'au bout d'un temps assez long que l'acide acétique a redissous une très faible partie de l'acétate basique précipité: en revanche, un chauffage de très courte durée n'empêche pas le sulfate et même le chlorure ferrique de revenir à l'état initial (*). Les mesures de conductibilité électrique faites par M. Foussereau sur des solutions de chlorure ferrique à différentes températures conduisent aux mêmes conclusions (**).

En résumé, on peut déduire de l'ensemble des mesures calorimétriques effectuées sur les sels en solution aqueuse que, d'une façon générale, tous les sels sont plus ou moins hydrolysés en acides et bases libres (ou, le cas échéant, en composés complexes, tels que les sels dits basiques) : les sels formés par un acide fort et une base forte sont extrêmement peu décomposés (sulfates, azotates et chlorures de potassium et sodium par exemple); les sels formés par un acide fort et une base faible ou réciproquement (chlorure ferrique, borate de soude) sont notablement décomposés par l'eau; enfin, les sels formés par un acide faible et une base faible (acétate ferrique) le sont énormément, parfois d'une façon pratiquement complète.

Si l'on appelle Q la chaleur de formation d'un sel dis-

(*) M. Berthelot, *loc. cit.*, t. II, p. 284 et suiv.

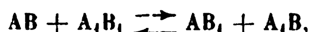
(**) Foussereau, *Ann. de Ch. et Phys.*, 6e série, t. XI et XII.

sous en partant de la base et de l'acide dissous dans peu d'eau, q le dégagement thermique pour une dilution déterminée, le rapport $\frac{q}{Q}$ représentera en règle générale la fraction du sel hydrolysé. Comme il faut tenir compte des chaleurs de formation des hydrates de l'acide et de la base libres, et des chaleurs de dilution de ces hydrates, la correction à faire subir aux données brutes du calorimètre pour obtenir la valeur exacte de $\frac{q}{Q}$ est le plus souvent assez difficile à déterminer : il en résulte que le calorimètre donne assez rarement la limite exacte de l'hydrolyse, et, en fait, c'est par d'autres procédés, en ne s'adressant qu'à des hydrolyses à marche très lente, que l'étude de ces limites a pu être faite pour un nombre d'ailleurs restreint de réactions ; mais le sens général du phénomène n'en est pas moins solidement établi, et cela suffit pour comprendre le processus des doubles décompositions salines.

Action mutuelle de deux sels. — Avec cette notion de l'hydrolyse des sels, nous devons envisager la solution aqueuse d'un sel minéral comme contenant le sel non hydrolysé en équilibre avec une fraction plus ou moins grande d'acide et de base libres. Si donc on introduit un autre acide dans la solution, il se combinera avec la base libre et l'équilibre sera rompu ; une nouvelle quantité du sel en solution se décomposera, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'un nouvel état d'équilibre soit établi : à ce moment, il y aura en solution deux sels non hydrolysés et une certaine proportion des deux acides et de la base libres.

De même, si l'on mélange les solutions de deux sels différant par l'acide et la base, il y aura combinaison mutuelle des acides et bases libres provoquant une nou-

velle décomposition des sels non hydrolysés, et finalement il s'établira un nouvel équilibre entre les quatre sels non hydrolysés en présence d'une certaine proportion des deux acides et des deux bases libres, proportion extrêmement faible s'il s'agit de sels d'acides et bases forts, notable au contraire avec les sels de bases et acides faibles. On peut représenter la réaction par l'équation :



$$AB + A_1B_1 \rightleftarrows AB_1 + A_1B,$$

A et A_1 étant les radicaux acides, B et B_1 les radicaux basiques, et étant sous-entendu que les sels sont partiellement hydrolysés en acides et bases libres.

Comme précédemment, si l'on appelle Q la quantité de chaleur qui correspondrait à la transformation totale du premier système dans le second, et q la quantité de chaleur dégagée en réalité par le mélange des deux sels, le quotient $\frac{q}{Q}$ donne, avec les restrictions déjà vues à propos de l'hydrolyse, la proportion relative des corps du premier système qui se sont transformés en corps du second système.

La saturation des acides forts par les bases fortes dégageant des quantités de chaleur presque égales, comme l'a constaté le chimiste Hess le premier, il en résulte que les doubles décompositions salines de sels neutres d'acides et bases forts, stables en présence de l'eau, ne donnent lieu à aucun effet thermique appréciable, même quand la transformation est presque totale. Les effets thermiques sont d'autant plus importants que la stabilité des deux sels en présence de l'eau est plus différente, d'après ce que nous avons vu précédemment sur la classification des sels eu égard à cette stabilité.

Comme il s'agit là de réactions essentiellement réversibles, dans lesquelles il n'y a par suite production d'aucun

travail non compensé, le principe du travail maximum ne trouve pas nécessairement d'application dans les doubles décompositions salines, et la transformation d'un système de deux sels dans le système opposé se fait tantôt avec dégagement, tantôt avec absorption de chaleur : ce qui règle ici le sens de la transformation, c'est la tendance à la formation *du sel le plus stable en présence de l'eau*, et aussi, comme conséquence inévitable, à la formation corrélative du sel le moins stable plus ou moins hydrolysé. Ainsi que le prouvent les nombreuses expériences de M. Berthelot, « les acides forts s'unissent de préférence aux bases fortes, laissant les bases faibles aux acides faibles » (*loc. cit.*, t. II, p. 712). Il est d'ailleurs à noter que le sel le plus stable est celui qui correspond au dégagement de chaleur maximum ; mais il ne s'ensuit pas que le signe thermique de la réaction doive être forcément positif. Un des exemples les plus frappants à cet égard est l'action du carbonate de potasse sur le sulfate d'ammoniaque, dont le mélange équimoléculaire *absorbe* — 6c,36 ; la transformation totale en sulfate de potasse et carbonate d'ammoniaque correspondrait à — 6c,81 : il y a donc plus des 9/10 du système transformé, bien que la réaction soit fortement endothermique.

L'expérience montre que la transformation est le plus souvent d'autant plus complète que l'un des corps peut s'éliminer sous forme de composé insoluble ou volatil, sans que d'ailleurs cette propriété physique soit la cause *déterminante* de la transformation, car dans un grand nombre de cas elle a lieu en sens inverse, par exemple dans la réaction :



$$SO^4Pb + 2C^2H^3NaO = SO^4Na^2 + (C^2H^3O^2)^2Pb,$$

où c'est le sulfate de plomb insoluble qui est dissous par l'acétate de soude, et dans les cas encore plus nom-

breux d'attaques de corps insolubles, carbonates, phosphates, etc., par les acides forts, dont on fait un si fréquent usage en analyse minérale. Toutefois, nous verrons plus loin, comme application de la loi numérique de l'équilibre, que l'insolubilité ou la volatilité jouent un rôle très important en accentuant le sens de la transformation, toutes les fois qu'elle est possible.

L'équilibre dans les doubles décompositions salines proprement dites est atteint en général avec une très grande rapidité, comme le montrent les réactions effectuées dans un calorimètre où la température maxima ou minima est atteinte en quelques secondes. Il en est ainsi pour les réactions où tous les corps restent solubles, et pour un grand nombre de doubles décompositions donnant des précipités cristallins, par exemple dans l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de baryum, de l'oxalate d'ammoniaque sur les sels solubles de chaux, etc., et si, dans ces cas-là, on laisse digérer le précipité à chaud dans l'eau-mère, c'est moins pour compléter la précipitation que pour accroître la grosseur des grains et rendre la filtration plus facile (Voir chap. I, § 2). Si, dans certains cas de doubles décompositions simples (consistant dans l'échange pur et simple des bases et des acides), on est parfois obligé d'attendre assez longtemps pour que le précipité attendu se forme ou soit complet, cela tient à ce que le précipité insoluble commence par être plus soluble, soit à cause de son état de division extrême et qu'il faut alors que la sursaturation soit complètement détruite pour que l'équilibre soit établi, soit parce qu'il se forme tout d'abord à l'état colloïdal, donnant une pseudo-solution qui exige un certain temps de contact avec les sels ou acides en solutions pour se précipiter : c'est surtout dans les précipitations en liqueurs extrêmement diluées que se produisent ces retards dans la formation des précipités (précipitation de traces d'acide sulfurique par

$BaCl^2$, de traces de chaux par l'oxalate d'ammoniaque, de métaux en solution très étendue par H^2S qui donne des sulfures colloïdaux).

Lorsque la double décomposition saline n'est pas simple et donne lieu à des sels formés de radicaux acides ou basiques complexes, nécessitant, par conséquent, une réaction intermédiaire de décomposition et de recombinaison des éléments des corps du premier système, la limite est souvent beaucoup plus longue à atteindre : tel est le cas de la formation du phosphate ammoniaco-magnésien par le phosphate d'ammoniaque et le chlorure de magnésium, du choroplatinate de potassium par action du chlorure de potassium sur le chlorure platinique, du cobaltonitrite de potassium par action de l'azotite de potassium sur les sels de cobalt, etc.

Mais, en tenant compte de ces faits particuliers, et avec les mêmes restrictions que pour les phénomènes d'hydrolyse en ce qui concerne les modifications possibles dans la fonction chimique des précipités, la réversibilité des phénomènes de doubles décompositions salines par rapport aux facteurs concentration et température est mise hors de doute, en règle générale, par une multitude d'expériences dont nous donnerons par la suite de nombreux exemples.

II. — RECHERCHE EXPÉRIMENTALE DE LA LOI NUMÉRIQUE DE L'ÉQUILIBRE DANS LES DOUBLES DÉCOMPOSITIONS SALINES.

Nous venons de voir comment, par la notion de l'hydrolyse des sels en solution aqueuse, on peut concevoir l'échange des acides et des bases dans le mélange de deux sels. Le calorimètre nous a appris que ces réactions ne sont généralement pas complètes et qu'elles donnent lieu à des équilibres entre les corps de deux systèmes

opposés ; même, dans certains cas, il permet de déterminer l'état d'équilibre du système lorsqu'il s'agit de réactions presque instantanées. Mais, pour que les données fournies par le calorimètre puissent être utilisées dans la prévision des conditions à remplir en vue de la précipitation pratiquement totale des corps insolubles, il faut que nous ayons des notions précises concernant l'influence sur la transformation des facteurs de l'équilibre, savoir : la température t et les concentrations c des corps en présence : les autres facteurs, tels que la pression, l'état électrique, etc., restant généralement constants et ne pouvant par suite faire varier l'état d'équilibre du système.

La loi numérique $f(c, c', c'', \ldots, t) = 0$, qui régit l'équilibre dans les doubles décompositions salines, a préoccupé les chimistes depuis plus d'un siècle, et c'est par une série de tâtonnements et de perfectionnements successifs qu'elle a été établie, d'abord expérimentalement, puis d'une façon théorique, en s'appuyant sur les principes de la thermodynamique, sous une forme qui n'est probablement encore qu'une étape vers la solution rigoureuse, mais qui paraît déjà suffisamment approchée, comme nous le verrons, pour les opérations d'un caractère pratique comme celles de l'analyse minérale.

Historique. — Bergmann est le premier chimiste qui se soit préoccupé d'expliquer le mécanisme des doubles décompositions salines en édifiant sa théorie générale sur les affinités, fondée sur « l'attraction » mutuelle des corps. Sa théorie peut se résumer ainsi :

Tous les corps exercent une attraction les uns sur les autres ; la grandeur de cette attraction peut s'exprimer par un nombre déterminé. Les corps différents ont des attractions différentes pour le même corps. Si le corps A a une attraction plus grande pour le corps B que pour le

corps C, le corps B chassera C de sa combinaison avec A, ou :



$$AC + B = AB + C.$$

C'est en se fondant sur cette hypothèse que Bergmann a établi en 1775 ses célèbres *tableaux d'affinité*. Dans la théorie de Bergmann, l'insolubilité, la volatilité et la concentration relative des corps en présence n'ont aucune influence sur la réaction chimique.

Cette théorie contenait des erreurs manifestes et, dans les années 1801 à 1803, Berthollet développa une théorie de l'affinité en sens contraire de celle de Bergmann dans les *Annales de Chimie* et dans l'*Essai de statique chimique ;* elle repose sur les principes suivants :

D'après Berthollet, tous les corps ont de l'affinité les uns pour les autres, mais cette affinité varie suivant les corps considérés et dépend essentiellement des propriétés physiques des combinaisons qu'ils peuvent produire, à savoir : la *cohésion* (insolubilité) et la *volatilité* (force élastique des gaz résultant de la réaction). Les corps ne peuvent réagir les uns sur les autres que si leurs particules les plus petites sont en contact intime, par exemple en solution ; l'action chimique d'un corps dépend des affinités et des quantités des deux corps : un corps se soustrait à l'action chimique toutes les fois qu'il se précipite à l'état insoluble ou qu'il prend la forme gazeuse.

Berthollet n'est pas tombé dans l'erreur, qu'on lui a reprochée à tort, de croire que l'insolubilité suffit à déterminer le sens de la réaction, car il a fait remarquer luimême qu'elle peut se produire en sens inverse. Prenant comme exemple les sels insolubles de chaux, « l'acide oxalique, dit Berthollet (*), ne précipite en oxalate de chaux qu'une partie de la chaux qui forme une combinai-

(*) BERTHOLLET, *Essai de statique chimique*, t. I, p. 78.

son neutre avec un autre acide ; dès que l'acide de la combinaison a acquis une certaine énergie par la diminution de la base, il contre-balance l'effort de l'insolubilité, et l'oxalate de chaux cesse de se séparer ; l'insolubilité du phosphate ou du sulfite de chaux est encore surmontée beaucoup plus facilement : une faible acidité suffit pour en faire disparaître l'effet. »

On ne peut définir plus nettement un état d'équilibre entre deux réactions inverses, dépendant de la concentration des corps en solution. Mais son attention étant sans doute plus spécialement tournée vers les réactions pratiquement complètes, à précipité insoluble ou à dégagement volatil, Berthollet n'a pas fait de mesure directe sur le partage d'une base entre deux acides en solution : il s'est contenté d'admettre sans preuve que ce partage se fait dans tous les cas proportionnellement aux masses réagissantes des acides (alors qu'il se produit suivant une tout autre loi, comme nous allons voir), et cette erreur a jeté pendant longtemps un discrédit immérité sur sa notion très juste de l'équilibre entre les deux états opposés d'une double décomposition saline.

Ce n'est guère qu'un demi-siècle après les travaux de Berthollet qu'a été reprise l'étude de la loi de cet équilibre. Cette étude a tout d'abord porté sur la vérification de l'existence d'une limite commune entre les deux états opposés du système, et sur la détermination de cette limite. Malaguti (*) a poursuivi cette recherche sur un grand nombre de doubles décompositions salines en versant le mélange des solutions des deux sels dans un grand excès d'alcool : dans tous les cas où deux des sels sur les quatre produits par la réaction mutuelle sont insolubles dans l'alcool, l'analyse du précipité permet facilement de déterminer la proportion des sels du premier

(*) Malaguti, *Ann. de Ch. et de Ph.* (3), t. XXXVII, p. 198 ; 1853.

système transformés en ceux du système opposé, si l'on admet que l'addition d'alcool ne modifie pas la répartition des acides entre les bases, et que le précipité représente bien l'état des combinaisons dans la solution aqueuse. Ce dernier point est assez contestable à priori; cependant les expériences de Malaguti semblent bien justifier cette hypothèse, le coefficient de partage ayant été trouvé le même en partant des deux systèmes opposés, comme le montrent les quelques résultats suivants obtenus par cet auteur :

MÉLANGES PRIMITIFS (1 équivalent de chaque sel)	COMPOSITION d'après le précipité produit par l'alcool	COEFFICIENT de partage
Azotate de plomb........	0,92 Azotate de potasse et acétate de plomb.	0,91 à 0,92
Acétate de potasse.......	0,08 Azotate de plomb et acétate de potasse.	
Acétate de plomb........	0,91 Azotate de potasse et acétate de plomb.	
Azotate de potasse.......	0,09 Azotate de plomb et acétate de potasse.	
Sulfate de zinc..........	0,84 Sulfate de potasse et chlorure de zinc.	0,83 à 0,84
Chlorure de potassium...	0,16 Sulfate de zinc et chlorure de potassium.	
Sulfate de potasse.......	0,83 Sulfate de potasse et chlorure de zinc.	
Chlorure de zinc	0,17 Sulfate de zinc et chlorure de potassium.	

Les limites sont donc bien les mêmes en partant des deux systèmes opposés.

L'étude de l'éthérification des alcools par les acides, assimilable aux doubles décompositions salines, entreprise de 1860 à 1863 par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles (*), a permis également d'obtenir d'une façon très nette la limite correspondant à l'équilibre. Cette limite

(*) BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES, *Ann. de Ch. et de Phys.* (3), t. LXV, p. 385; t. LXVI, p. 5 et 111, et t. LXVIII, p. 225.

est à peu près indépendante de la température, mais n'est atteinte que très lentement à froid : elle l'est en quelques heures vers 200°. Avec l'acide acétique et l'alcool, on obtient, comme limite, 67,3 p. 100 de l'alcool éthérifié au bout de vingt-huit heures à 200°, et en partant du système opposé, éther et eau, 69,3 p. 100 d'éther indécomposé.

Dans ses recherches, Malaguti s'était préoccupé surtout de vérifier l'existence d'une limite et de la mesurer en partant de mélanges à équivalents égaux ; elles ne pouvaient donc rien apprendre au sujet de l'influence des masses réagissantes sur l'état d'équilibre final : il eût fallu pour cela faire varier successivement les masses des corps réagissant contenues dans l'unité de volume, c'est-à-dire leurs *concentrations*. Dans les expériences de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, les auteurs avaient bien recherché ce qui se passe lorsqu'on mélange un équivalent d'acide à plusieurs équivalents d'alcool, et réciproquement; mais le résultat très simple auquel ils étaient arrivés dans ces réactions spéciales, à savoir : proportionnalité de la quantité d'éther produite à la quantité d'alcool dans le premier cas, à la quantité d'acide dans le second, leur avait masqué l'expression exacte de la loi numérique du phénomène qui, dans l'espèce, est particulièrement compliquée, parce que l'éther produit n'est pas soluble dans l'eau qui dissout seulement l'alcool et l'acide, et que, par suite, on n'a pas affaire à un système liquide homogène.

Travaux de Guldberg et Waage. — Peu de temps après les études de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles sur l'éthérification, deux savants norwégiens, C.-M. Guldberg et P. Waage, ont exposé dans un mémoire intitulé *Études sur les affinités chimiques*, publié en français à Christiania en 1867, les résultats de

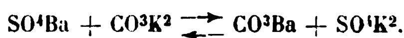
leurs recherches sur la double décomposition saline entre le sulfate de baryte et le carbonate de potasse, limitée par la réaction inverse du sulfate de potasse sur le carbonate de baryte formé, ainsi que l'avaient prouvé les expériences antérieures de Dulong et de H. Rose. Dans leur mémoire, Guldberg et Waage étudient avec le plus grand soin l'influence des facteurs concentration et température sur l'équilibre, ainsi que la vitesse de la réaction et l'influence des corps étrangers ajoutés au système. Leurs recherches ont également porté sur la vitesse du dégagement de l'hydrogène dans l'action des acides sur les métaux. La conclusion de leurs études est que, dans une double décomposition limitée par la réaction inverse, la force qui produit la transformation du système des corps A + B en système des corps A' + B' est *proportionnelle au produit des masses actives des deux corps* A *et* B, et à un certain *coefficient d'affinité* spécial à la réaction A + B = A' + B'. Si p et q représentent les masses actives des corps A et B par unité de volume, la force en question est égale à $k . p . q$.

Si l'on appelle p' et q' les masses actives de A' et B', et k' le coefficient d'affinité spécial à la réaction inverse A' + B' = A + B, on aura de même, pour la force qui produit la transformation, la valeur $k' . p' . q'$.

Si donc, la température étant constante, on considère le moment où l'équilibre est établi, les deux forces antagonistes doivent être égales, et par suite on doit avoir :

$$k . p . q = k' . p' . q'. \quad (1)$$

En déterminant les masses actives p, q, p' et q' par des expériences directes, on peut trouver le rapport entre les coefficients k et k' et vérifier que ce rapport est constant, en faisant varier les masses initiales des corps dans la réaction :



$$SO^4Ba + CO^3K^2 \rightleftarrows CO^3Ba + SO^4K^2.$$

Si l'on désigne par P, Q, P' et Q' les quantités initiales absolues des quatre corps A, B, A' et B' avant que la réaction ne commence, par x le nombre des molécules de A et B qui sont transformés en A' et B', et par V le volume total constant de la solution, on aura :

$$p = \frac{P - x}{V}, \qquad q = \frac{Q - x}{V}, \qquad p' = \frac{P' + x}{V}, \qquad q' = \frac{Q' + x}{V}.$$

En introduisant ces valeurs dans l'équation (1), et multipliant par V^2, on obtient :

$$(2) \qquad (P - x)(Q - x) = \frac{k'}{k}(P' + x)(Q' + x).$$

Si l'on admet avec les auteurs que les masses actives des corps insolubles ou peu solubles A (le sulfate de baryte) et A' (le carbonate de baryte) restent constantes, au moins approximativement — ce qui est légitime, puisque, la liqueur étant toujours forcément saturée par rapport à ces corps, leur concentration dans le liquide est constante — l'équation (2) se réduit, p et p' étant constants, à :

$$(3) \qquad Q - x = \frac{k'}{k}(Q' + x),$$

d'où l'on tire :

$$(4) \qquad x = \frac{Q - \frac{k'}{k}Q'}{1 + \frac{k'}{k}}$$

et

$$(5) \qquad \frac{k'}{k} = \frac{Q - x}{Q' + x}.$$

$\frac{Q - x}{V}$ étant la concentration $C_{CO^3K^2}$ du carbonate de potasse et $\frac{Q' + x}{V}$ celle $C_{SO^4K^2}$ du sulfate de potasse, la loi numérique à laquelle arrivent Guldberg et Waage re-

vient à l'expression :

$$\frac{C_{CO^3K^2}}{C_{SO^4K^2}} = \frac{k'}{k} = C^{te}.$$

D'une façon générale, si l'on appelle C, C' les concentrations des corps A et B du premier système, C'', C''' celles des corps A', B' du deuxième système, l'équation (2) revient à l'expression :

$$\frac{C \cdot C'}{C'' \cdot C'''} = \frac{k'}{k} = C^{te}.$$

Dans la réaction étudiée, la valeur de $\frac{k'}{k}$ tirée d'une expérience déterminée a été trouvée égale à 4. Les expériences étaient faites à 100°. Dans des flacons, en argent ou en platine pour éviter l'attaque du verre par l'eau bouillante, on versait du sulfate de baryte pur, puis des solutions à diverses concentrations, soit de carbonate de potasse pur, soit de carbonate et sulfate de potasse. Il suffisait de doser l'acide sulfurique dans le liquide et le carbonate de baryte dans le résidu insoluble, une fois l'équilibre établi, pour en déduire le nombre de molécules x transformées. Le tableau suivant, dressé par les auteurs, donne les valeurs de x, d'une part observées, et d'autre part calculées par la formule (4) en prenant $\frac{k'}{k} = 4$, pour les différentes valeurs de Q et Q' (exprimées en molécules de sel dissoutes dans 500 molécules d'eau) :

Q	Q'	x OBSERVÉ	x CALCULÉ
2,0	0	0,395	0.400
2,5	0	0,500	0,500
3,5	0	0.719	0,700
2,5	0,25	0,300	0.300
3,0	0,25	0.408	0.400
2,0	0,50	0,005	0.000

L'accord entre les résultats calculés et observés est, comme on voit, très satisfaisant; mais les auteurs n'ont utilisé pour dresser ce tableau que les chiffres correspondant à des concentrations en somme peu différentes.

En reprenant les résultats des expériences de Guldberg et Waage dans des limites de concentration plus étendues, Van't Hoff (*) a obtenu le tableau suivant, montrant que l'accord est moins satisfaisant :

Q	Q'	x observé	$\frac{Q-x}{Q'+x}$ calculé
3,5	0	0,719	3,87
2,5	0	0,500	4,00
2,0	0	0,395	4,07
1,0	0	0,176	4,68
2,0	0,25	0,200	4,00
2,5	0,25	0,300	4,00
3,0	0,25	0,408	3,94
3,8	0,25	0,593	3,80
2,0	0,50	0	4,00

Les valeurs extrêmes du rapport des coefficients d'affinité : 3,80 et 4,68, représentent un écart de 12 p. 100 par rapport à la moyenne. Cet écart est certainement supérieur aux erreurs d'expériences, car les études faites par Guldberg et Waage sur la vitesse de la réaction montrent que la limite est atteinte, en général, au bout de trois à quatre jours avec une approximation très grande. Voici en effet, à titre d'exemple, un des diagrammes publiés dans leur mémoire et traduisant sous forme de courbes les résultats obtenus à 100° en faisant agir, sur 1 molécule de sulfate de baryte, 1 molécule de carbonate de potasse dissoute respectivement dans 67,67 molécules d'eau (courbe 1), 100 molécules d'eau (courbe 2), 500 molécules d'eau (courbe 3) et 1.000 molécules d'eau (courbe 4). Les temps sont portés en abcisses et les valeurs de x

(*) Van't Hoff, *Mémoire sur les « Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous »*. Stockholm, 1886, p. 30.

(proportion pour 100 de la quantité décomposée du corps insoluble) en ordonnées :

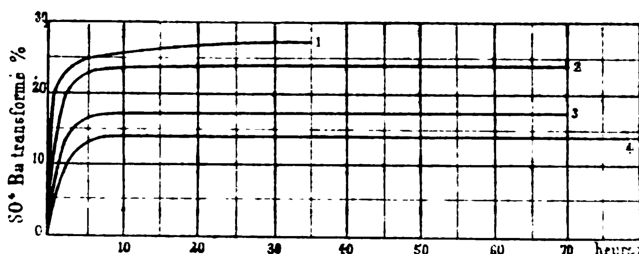


Fig. 2.

L'étude de la forme de ces courbes montre qu'elles peuvent être représentées par une équation de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = k(\xi - x),$$

en appelant x la quantité du corps insoluble transformée au bout du temps t, ξ la limite de la transformation, et k une constante dépendant de la concentration. La régularité de ces courbes et la netteté de la position de l'asymptote $x = \xi$ sont telles que l'on doit forcément attribuer les écarts entre les valeurs du rapport $\frac{k'}{k}$ à ce que la loi de l'équilibre, déduite par Guldberg et Waage de leurs expériences, n'est pas tout à fait exacte.

Quoique imparfaite encore, et n'apprenant rien sur la variation du coefficient $\frac{k'}{k}$ avec la température, la loi de Guldberg et Waage a marqué néanmoins une étape capitale dans la découverte de la loi d'équilibre dans les doubles décompositions salines, en ce qu'elle a suscité les délicates recherches grâce auxquelles l'expression plus exacte, déduite des principes de la Thermodynamique, a

pu être soumise à de nombreuses vérifications expérimentales.

Tout d'abord, Guldberg et Waage eux-mêmes se sont aperçus, postérieurement à la publication de leur mémoire de 1867, que la loi générale qu'ils avaient indiquée :

$$\frac{C \,.\, C'}{C'' \,.\, C'''} = C^{te},$$

devait être modifiée en introduisant en exposant pour chaque concentration le nombre de molécules concourant à la réaction, en sorte que, si la réaction est représentée par l'équation :

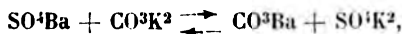


$$nA + n'B \rightleftarrows n''A_1 + n'''B_1,$$

la loi numérique de l'équilibre est :

$$\frac{C^{n} C'^{n'}}{C''^{n''} C'''^{n'''}} = C^{te} \ (*),$$

équation dans laquelle tous les exposants se réduisent à 1 dans la réaction fondamentale de leur théorie :



$$SO^4Ba + CO^3K^2 \rightleftarrows CO^3Ba + SO^4K^2,$$

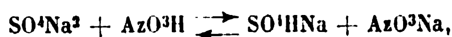
où une molécule seulement de chaque corps entre en jeu.

Vérifications de la loi de Guldberg et Waage. — C'est sur la vérification de l'équation définitive de Guldberg et Waage qu'ont porté les études ultérieures poursuivies avec des succès divers, les expériences donnant tantôt des vérifications parfaites, tantôt, au contraire, des discordances flagrantes.

L'une des premières séries d'études entreprises dans ce but ont été les recherches de Thomsen sur l'équilibre

(*) *Journ. für prakt. Chem.* (2), XIX, p. 69.

qui s'établit en ajoutant de l'acide sulfurique à la solution diluée du nitrate de soude :



$$SO^4Na^2 + AzO^3H \rightleftarrows SO^4HNa + AzO^3Na,$$

réaction dont le calorimètre permet de déterminer facilement la limite de transformation : les résultats sont en concordance parfaite avec la loi de Guldberg et Waage (*).

Par contre, les études faites peu après, en 1872, par M. Schlœsing, sur la transformation des carbonates alcalino-terreux insolubles en bicarbonates solubles, ont donné des résultats en complet désaccord avec l'équation de Guldberg et Waage (**). Dans la réaction



$$CO^3Ba + CO^2 \text{ dissous} \rightleftarrows (CO^3H)^2 Ba,$$

l'équation précitée donnerait :

$$\frac{C_{CO^2}}{C_{(CO^3H)^2 Ba}} = C^{te},$$

ou $x = k \cdot \gamma$, en appelant x la pression de CO^2 proportionnelle à sa concentration, γ la quantité de carbonate dissous dans un volume d'eau déterminé, et k une constante ; or M. Schlœsing a constaté que le phénomène suit une loi toute différente représentée par les équations :

$$x^{0,38045} = k \cdot \gamma \text{ pour le carbonate de baryte;}$$
$$x^{0,37866} = k \cdot \gamma \text{ pour le carbonate de calcium.}$$

Il existait donc une lacune dans la loi numérique de Guldberg et Waage : elle n'a pu être comblée que grâce à l'application des principes de la Thermodynamique aux phénomènes réversibles en chimie, dont, vers la même époque, Moutier et H. Peslin en France, puis Horstmann en Allemagne, venaient de faire les premiers essais, et qui

(*) THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen*, I.
(**) SCHLŒSING, *C. R.*, LXXIV, 1552, et LXXV, 70.

devait permettre plus tard à Van't Hoff et à H. Le Châtelier de compléter l'équation de Guldberg et Waage par les termes que l'expérience seule avait été impuissante à révéler.

III. — LOI APPROCHÉE TIRÉE DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE.

Équation de Van't Hoff et H. Le Châtelier. — J.-H. Van't Hoff, dans son mémoire sur les *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous*, présenté à l'Académie royale des sciences de Suède le 14 octobre 1885 (*), a donné une expression mathématique de la loi régissant l'équilibre dans les doubles décompositions salines, complétant l'équation de Guldberg et Waage par l'introduction du facteur température. Sans entrer dans le détail des calculs, nous indiquerons seulement la marche suivie par ce savant.

Le point de départ de Van't Hoff est la loi des pressions osmotiques $\Pi V = iRT$ pour les corps en dissolution aqueuse, combinée avec la loi de Mariotte-Gay-Lussac $PV = RT$ pour les gaz pris sous leur poids moléculaire : Π étant la pression osmotique d'une molécule saline dissoute, i un coefficient constant spécial à chaque corps dissous, déduit des expériences de Pfeffer et de Vries sur lesquelles nous reviendrons plus tard, R une constante = 845 en prenant le mètre et le kilogramme pour unités.

Van't Hoff fait décrire à une solution diluée une série de cycles de transformations réversibles, d'abord à température constante, puis à température variable, en s'aidant de la conception des parois semi-perméables utilisées par Pfeffer pour la mesure des pressions osmotiques.

(*) Mémoire imprimé en français en 1886 à Stockholm (Impr. royale) et dans les *Archives Néerlandaises*, t. XX.

Il arrive ainsi, en s'appuyant sur le principe de Carnot-Clausius, aux équations suivantes :

$$\text{(1)} \qquad \frac{C^{\Sigma ni}}{C_1^{\Sigma n_1 i_1}} = k = C^{te}$$

pour une transformation isothermique, et

$$\text{(2)} \qquad \frac{d \log k}{dT} = \frac{q}{ART^2}$$

pour une transformation à température variable.

Dans ces équations, C représente les concentrations des corps du premier système, lorsque l'équilibre est établi, C_1 celles des corps du deuxième système ; n, n_1, le nombre de molécules participant à la réaction ; i, i_1, les coefficients de la loi des pressions osmotiques spéciaux à chacun des corps des deux systèmes ; A est l'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur ; enfin q représente la chaleur dégagée par la transformation de n_1, n_1' molécules du deuxième système en n, n' molécules du premier.

Peu après la publication du mémoire de Van't Hoff, H. Le Chatelier a donné une démonstration différente de la même loi numérique dans son mémoire intitulé *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*, publié en 1888 (*). Le point de départ de cette démonstration est la formule de Clapeyron-Clausius sur la loi des tensions de vapeurs saturées, appliquée aux phénomènes de dissociation simple des systèmes hétérogènes (carbonate de chaux, par exemple) ; cette loi est étendue aux phénomènes de dissolution des gaz dans l'eau au moyen de la loi de Henry : $P = kC^i$ à température constante, puis aux dissociations dans les systèmes homogènes, ensuite, en admettant la fiction que tous les

(*) H. Le Chatelier, *Ann. des Mines*, 8e série, t. XIII.

corps sont volatils, aux dissolutions saturées et enfin aux doubles décompositions salines. L'expression de la loi à laquelle arrive ainsi H. Le Châtelier est la suivante (*) :

$$\log \frac{C^{ni} C'^{n'i'}}{C''^{n''i''} C'''^{n'''i'''}} + \frac{1}{AR} \int \frac{L dT}{T^2} = C^{te},$$

dans laquelle les termes C, n, A, R et T ont la même signification que dans l'équation de Van't Hoff, les coefficients i sont ceux fournis par les mesures cryoscopiques de Raoult (identiques à ceux donnés par la mesure des pressions osmotiques) ; enfin L est la chaleur dégagée par la transformation de n, n' molécules du premier système en n'', n''' molécules du deuxième système (c'est-à-dire égal au terme q de l'équation de Van't Hoff changé de signe).

Les équations de Van't Hoff et H. Le Châtelier sont donc identiques. Elles sont établies l'une et l'autre pour des solutions très diluées, et admettent que la loi de Mariotte ou des pressions osmotiques reste applicable sans changement du coefficient dans toute l'étendue des concentrations étudiées ; de plus, la concentration du solvant est supposée constante et ne figure pas, par suite, explicitement dans l'équation. Les corps insolubles, dont la concentration peut être regardée comme constante, n'entrent pas non plus dans l'équation, ce qui revient à négliger leur volume à l'état solide par rapport à celui qu'ils occupent à l'état gazeux. Cependant, bien que cette loi ne soit qu'approchée, nous verrons qu'elle est vérifiée, en pratique, jusqu'à des concentrations considérables, de l'ordre des plus fortes qu'on ait à employer en analyse minérale.

(*) H. Le Châtelier avait donné précédemment (*C. R.* du 28 décembre 1885) la même équation pour l'équilibre dans les systèmes gazeux.

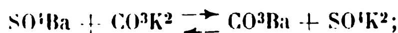
L étant en général une fonction inconnue de la température, on ne peut pas intégrer le terme $\int \frac{LdT}{T^2}$; mais, comme en chimie analytique on n'a à considérer que des réactions s'effectuant à une température déterminée, il n'est pas nécessaire de connaître la forme de cette fonction pour discuter l'équation et en déduire les conditions les plus favorables en analyse, et l'on peut se contenter en général de l'équation réduite au cas de transformations *isothermiques :*

$$\frac{C^{ni} C'^{n'i'}}{C''^{n''i''} C'''^{n'''i'''}} = C^{te},$$

la valeur du terme sous le signe $\int$ restant constante dans de telles transformations.

Vérifications expérimentales de la loi approchée de l'équilibre dans les doubles décompositions isothermiques. — La loi de Guldberg et Waage ne diffère, en définitive, de l'expression précédente que par les coefficients *i* ; on conçoit donc que, suivant que ces coefficients sont peu différents les uns des autres ou, au contraire, diffèrent beaucoup, on ait obtenu des concordances excellentes ou des écarts considérables entre les données des expériences et les résultats calculés au moyen de l'équation de Guldberg et Waage.

Reprenons les expériences déjà vues. Dans la réaction :



$$SO^4Ba + CO^3K^2 \rightleftarrows CO^3Ba + SO^4K^2;$$

les coefficients *i* sont presque égaux entre eux : 2,26 pour CO^3K^2, et 2,11 pour SO^4K^2 ; en sorte que l'équation de

Van't Hoff devient :

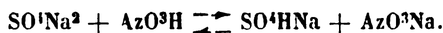
$$\frac{C_{CO^3K^2}^{2,26}}{C_{SO^4K^2}^{2,11}} = \frac{C_{CO^3K^2}^{1,07}}{C_{SO^4K^2}} = C^{te},$$

équation qui diffère très peu de celle de Guldberg et Waage. En recalculant au moyen de l'équation ainsi rectifiée la constante du tableau dressé par Van't Hoff avec les données d'expériences de Guldberg et Waage, on obtient d'ailleurs une concordance beaucoup plus satisfaisante entre l'expérience et le calcul, comme le montrent les chiffres suivants :

Q	Q_1	x	$\frac{Q - x}{Q_1 + x}$	$\frac{(Q - x)^{1,07}}{Q_1 + x}$
3,5	0	0,719	3,87	4,16
2,5	0	0,500	4,00	4,20
2,0	0	0,395	4,07	4,20
1,0	0	0,176	4,68	4,62
2,0	0,25	0,200	4,00	4,17
2,5	0,25	0,300	4,00	4,23
3,0	0,25	0,408	3,94	4,21
3,8	0,25	0,593	3,80	4,13
2,0	0,50	0	4,00	4,20

Tandis que l'écart entre 4,68 et 3,80 atteint 12 p. 100 de la valeur moyenne 4,09 avec la formule de Guldberg et Waage, il n'atteint que 8 p. 100 avec les valeurs extrêmes 4,13 et 4,62 par rapport à la moyenne 4,23 que donne l'équation thermodynamique.

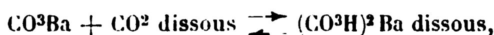
De même, on comprend pourquoi la formule de Guldberg et Waage ait concordé exactement avec les expériences de Thomsen sur l'équilibre :



$$SO^4Na^2 + AzO^3H \rightleftarrows SO^4HNa + AzO^3Na.$$

Les valeurs de i sont en effet presque identiques pour les quatre corps du système en équilibre : 1,91 pour SO^4Na^2, 1,94 pour AzO^3H, 1,88 pour SO^4HNa et 1,82 pour AzO^3Na.

Au contraire, la formule de Guldberg et Waage est en complet désaccord avec la réaction étudiée par M. Schlœsing :



$$CO^3Ba + CO^2 \text{ dissous} \rightleftarrows (CO^3H)^2Ba \text{ dissous},$$

où les coefficients i sont très différents : 1 pour CO^2, 2,66 pour le bicarbonate de baryum et 2,56 pour celui de calcium.

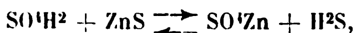
Dans ce cas, la formule de Van't Hoff conduit aux équations :

$$x^{0,376} = k\gamma \text{ pour } CO^3Ba,$$
$$x^{0,390} = k\gamma \text{ pour } CO^3Ca,$$

ce qui est absolument d'accord avec les équations analogues, précédemment indiquées, déduites des données de l'expérience.

D'autres vérifications de la loi thermodynamique ont été faites, et l'accord a toujours été satisfaisant ; nous nous contenterons de donner ici les deux suivantes qui se rapportent plus spécialement à des cas fréquemment envisagés en analyse minérale :

1° *Expériences d'Ostwald sur la décomposition du sulfure de zinc par l'acide sulfurique* (*). — Dans la réaction d'équilibre



$$SO^4H^2 + ZnS \rightleftarrows SO^4Zn + H^2S,$$

l'équation thermodynamique, en remplaçant i par ses valeurs correspondantes et tenant compte de ce que le sulfure de zinc est insoluble, devient :

$$\frac{C^{2,06}_{SO^4H^2}}{C^{0,98}_{SO^4Zn}\ C^{1,04}_{H^2S}} = C^{te}.$$

(*) Ostwald, *Journal für prakt. Chem.* (2), XIX, p. 480.

Comme dans le système initial il n'y a ni sulfate de zinc, ni H^2S, les concentrations de ces deux corps sont forcément égales, et l'équation se réduit à :

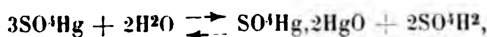
$$\frac{C_{SO^4H^2}^{2,06}}{C_{H^2S}^{2,02}} = C^{te}.$$

Voici la comparaison des chiffres observés et calculés en prenant l'une des expériences pour base du calcul de la constante :

SO^4H^2	H^2S	
C observé	C observé	C calculé
0,250	0,595	0,600
0,125	0,296	0,300
0,062	0,150 (base)	
0,031	0,077	0,075

L'accord est ici absolu.

2° *Expériences de H. Le Châtelier sur l'hydrolyse du sulfate mercurique* (*). — Dans la réaction étudiée :



$$3SO^4Hg + 2H^2O \rightleftarrows SO^4Hg,2HgO + 2SO^4H^2,$$

i est égal à 0,98 pour SO^4Hg et à 2,06 pour SO^4H^2 ; le sulfate basique est insoluble et la concentration de l'eau est supposée constante ; l'équation de l'équilibre isothermique donne donc ici :

$$\frac{C_{SO^4Hg}^{2,94}}{C_{SO^4H^2}^{4,12}} = k \text{ ou } C_{SO^4H^2}^{1,40} = kC_{SO_4Hg}.$$

Voici le tableau de comparaison entre l'expérience et le calcul, dressé au moyen des données de l'auteur, obtenues à 13°.

(*) H. Le Chatelier, *C. R.*, t. XCVII, p. 1555.

SO^4Hg (Nombre d'équivalents dans 10 litres)	SO^4H^2 (Nombre d'équivalents dans 10 litres) C observé	C calculé
3,18	7,52	6,33
3,88	8,80	7,29
4,70	9,70	8,36
5,92	11,50	9,86
8,90	14,20	13,20
12,90	17,20 (base)	
13,0	17,50	17,29
18,0	21,0	21,82
20,2	24,0	23,70

L'accord est satisfaisant, car les résultats d'expériences peuvent être représentés par l'équation :

$$C_{SO^4H^2}^{1,58} = kC_{SO_4Hg}$$

au lieu de

$$C_{SO^4H^2}^{1,40} = kC_{SO^4Hg}$$

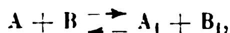
que donne la formule thermodynamique.

On peut donc, en définitive, considérer l'équation de Guldberg et Waage, rectifiée par l'introduction des coefficients *i*, comme une loi à la fois théorique et expérimentale de l'équilibre dans les doubles décompositions salines, suffisamment approchée pour les applications à l'analyse chimique, où il s'agit surtout de déterminer le *sens* dans lequel les opérations doivent être dirigées pour rendre la réaction aussi complète que possible. Comme la pratique a déjà indiqué pour chaque méthode le degré approximatif de précision dont elle est susceptible, il n'est pas nécessaire en général de refaire pour chacune d'elles une étude complète de l'équilibre comme dans les exemples que nous venons de citer, et l'on peut se contenter de vérifier si le mode opératoire est bien conforme aux déductions que l'on peut tirer de la loi générale d'équilibre, ou si l'on doit, au contraire, lui faire subir des changements d'après ces déductions. A cet égard, il n'est même

pas nécessaire de connaître exactement la constante de la loi d'équilibre dans chaque cas particulier, ni les coefficients *i*, pour pouvoir se rendre compte de la manière dont peuvent influer les facteurs température et concentration sur le *sens* de la double décomposition chimique considérée, ce qui suffit souvent pour interpréter une méthode d'analyse chimique déterminée. Le principe de H. Le Châtelier sur le déplacement de l'équilibre sous l'influence de la variation d'un seul des facteurs ou *loi d'opposition de la réaction à l'action* (*) (qui se déduit soit de l'étude expérimentale des réactions réversibles, soit de l'équation générale précédente en faisant varier successivement chaque facteur) suffit le plus souvent dans la discussion des méthodes d'analyse minérale. Nous rappellerons, en vue des applications que nous aurons à en faire, que, pour les doubles décompositions salines, ce principe peut s'énoncer ainsi : si la réaction dégage de la chaleur, une élévation de température doit diminuer la transformation du premier système dans le second — et réciproquement ; l'accroissement de la concentration de l'un des corps du premier système augmente la transformation de celui-ci dans le second — et réciproquement.

Signification des lois de Berthollet. — Comme conclusion de cette étude calorimétrique des doubles décompositions salines et en même temps comme conséquence immédiate de la loi de Guldberg et Waage, nous allons voir quel est le rôle exact des caractères physiques d'*insolubilité* et de *volatilité* des corps pouvant se produire dans une double décomposition saline — c'est-à-dire examiner la valeur scientifique des lois de Berthollet.

Supposons que, dans la réaction d'équilibre :



$$A + B \rightleftarrows A_1 + B_1,$$

(*) H. Le Chatelier, *Ann. des Mines*, 8e série, t. XIII.

les facteurs n soient égaux entre eux et les coefficients i également, ce qui ne change rien aux raisonnements que nous allons faire et a pour but de simplifier la discussion (*). Considérons le cas d'une transformation isothermique de deux corps pris constamment sous la même concentration (à équivalents égaux); l'équation générale d'équilibre se réduit alors à :

$$\frac{C \cdot C}{C'' \cdot C''} = C^{te}, \text{ ou } \frac{C}{C''} = k.$$

C'est-à-dire que la proportion du premier système transformé dans le second est la même quelle que soit la concentration initiale, à condition bien entendu que tous les corps restent présents dans la dissolution à l'état dissous.

Mais supposons maintenant que l'un des corps du deuxième système, B_1 par exemple, atteigne sa limite de solubilité et commence à précipiter : à partir de ce moment, sa concentration s devient constante. L'égalité précédente devient :

$$\frac{C \cdot C}{C'' \cdot s} = k, \qquad \text{ou} \qquad \frac{C}{C''} = \frac{ks}{C},$$

c'est-à-dire que, si l'on continue à faire croître simultanément la concentration des corps du premier système, le rapport $\frac{C}{C''}$, qui était constant jusque-là, va brusquement diminuer à partir du moment où le corps B_1 commence à précipiter, puisque ks est constant, et que C augmente. Cela signifie que C″ va croître proportionnellement plus vite que C; par suite, la précipitation du corps B_1, corrélative de la formation du corps A_1, va aller en croissant, et elle pourra être pratiquement complète si s est suffisamment petit et que k ne soit pas trop grand.

C'est là l'explication des lois de Berthollet : l'*insolubilité*

(*) Cette discussion est empruntée au mémoire précité de H. Le Châtelier.

des corps n'est pas la raison d'être des réactions dans les doubles décompositions salines, mais elle les rend pratiquement complètes, lorsque k a une valeur faible. Le raisonnement serait le même pour la *volatilité*.

Mais, si k est très grand, alors même que s est très petit, on voit que le précipité peut ne pas se produire, puisque la transformation du premier système dans le second peut être très faible; c'est ce qui explique, par exemple, l'absence d'action de CO^2 sur $CaCl^2$ malgré l'insolubilité de CO^3Ca, ainsi que des nombreuses exceptions aux lois de Berthollet, lorsqu'il s'agit non plus de l'action des sels sur les sels, mais des acides et des bases sur les sels : cela tient à ce que dans ce cas le coefficient k est très considérable, et, par suite, le produit ks peut prendre une valeur notable malgré la faible valeur de s.

Ce qui fait qu'en réalité les lois de Berthollet sont applicables dans un grand nombre de cas, c'est que, le plus souvent, le coefficient k, dont la grandeur dépend de celle de la chaleur de réaction L, prend des valeurs finies se rapprochant de l'unité, lorsque L tend vers zéro, condition réalisée dans les doubles décompositions simples de tous les sels formés d'un acide fort et d'une base énergique (sels alcalins et alcalino-terreux des acides sulfurique, chlorhydrique et azotique) et qui a conduit le chimiste Hess à formuler la loi de thermoneutralité.

Dans l'action des acides sur les sels, la chaleur de déplacement des acides moyens ou faibles par les acides forts atteint des valeurs bien plus considérables; aussi les lois de Berthollet semblent-elles souvent en défaut dans ce cas, où l'on ne doit les invoquer que si la chaleur de saturation de la même base par les deux acides est sensiblement la même; de même pour l'action des bases sur les sels(*).

(*) C'est d'ailleurs ce qu'avait parfaitement compris Berthollet, qui ain-

D'après la forme de la loi numérique de l'équilibre dans les doubles décompositions salines, on peut prévoir que l'influence des variations de température sur le coefficient de partage k est peu sensible toutes les fois que la chaleur de réaction L est très petite, c'est-à-dire dans les cas où les lois de Berthollet sont applicables. La température peut cependant jouer dans certains cas d'analyse minérale un rôle considérable en modifiant la solubilité des corps réagissants et de leurs produits. Il peut arriver en effet, suivant que l'on opère à froid ou à chaud, que ce soit un sel de l'un ou l'autre système qui arrive le premier à sa limite de solubilité, en sorte que le sens dans lequel la réaction tend à devenir plus complète peut être renversé par une variation de température ; c'est une des raisons pour lesquelles la température à laquelle on doit former chaque précipité, employé en chimie analytique, doit être déterminée avec soin.

Il se présente à cet égard une difficulté spéciale, parfois impossible à surmonter. Comme presque tous les sels sont plus solubles à chaud qu'à froid, il est préférable en général de faire les doubles décompositions à froid pour qu'elles soient plus complètes ; mais, d'autre part, beaucoup de précipités obtenus à froid sont trop fins ou trop colloïdaux pour être lavables sur filtre, et l'on a intérêt à les produire à chaud pour accroître la grosseur du grain ou rendre le précipité moins gélatineux. Voici comment on peut tourner cette difficulté.

Pour les précipités dont la solubilité est très faible même à chaud, on les produit à chaud et filtre bouillant (chlorure d'argent, oxalate de chaux, sulfate de baryte, etc.).

On produit à froid et filtre à froid ceux dont la solubi-

---

diqué lui-même que les prévisions tirées des propriétés physiques des corps ne s'appliquent qu'aux doubles décompositions entre sels *neutres* (sels de bases et acides forts), ou au déplacement mutuel des acides ou des bases « de même force ».

lité est excessive à chaud, et qui sont susceptibles de prendre un grain cristallin assez gros par digestion à froid dans l'eau-mère (phosphate ammoniaco-magnésien, fluosilicate de potassium, chloroplatinate de potassium, séparation des métaux alcalino-terreux par insolubilité des azotates de baryum et de calcium dans l'alcool absolu, etc.).

Enfin, dans les cas où le grain ne devient assez gros qu'à chaud et où la solubilité du précipité est trop grande à chaud pour filtrer bouillant, on produit à chaud la précipitation qui est incomplète, mais donne des grains cristallins assez gros, et on laisse la précipitation s'achever lentement à froid; la texture du précipité formé à froid est toujours ainsi moins fine qu'en faisant toute l'opération à froid (précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque, de nombreux sulfures métalliques par H^2S, etc.).

(*La suite à la prochaine livraison.*)

BULLETIN.

STATISTIQUE DE L'INDUSTRIE MINÉRALE DE LA BAVIÈRE EN 1904.

NATURE DES PRODUITS	QUANTITÉS	VALEURS	NOMBRE d'ouvriers
1° Mines et Salines.			
	tonnes	francs	
Houille	1.184.590	17.026.922	7.747
Lignite	42.470	173.594	263
Minerai de fer	180.342	1.983.774	849
Pyrites	3.427	56.000	44
Graphite	3.784	210.726	242
Sel gemme	1.139	26.817	120
Sel extrait par dissolution	43.049	2.412.710	916
2° Usines.			
Fonte brute	92.200	6.323.689	399
Fer en barres	37.780	5.843.671	1.313
Fil de fer	17.829	2.181.690	—
Acier et fer fondus	125.483	17.422.877	1.846

(*Extrait de l'*Œsterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.)

LÉGISLATION ÉTRANGÈRE.

COLONIE ALLEMANDE DU SUD-OUEST AFRICAIN.

ORDONNANCE SUR LES MINES DU 8 AOUT 1905.

Le Gouvernement Allemand vient de remplacer, par une nouvelle ordonnance du 8 août 1905, celle du 15 août 1889 (*) qui fixait le régime des mines dans sa colonie du Sud-Ouest africain.

(*) Voir l'analyse de cette ordonnance, *Annales des Mines*, 8e série, t. XVI, p. 623.

L'ordonnance de 1889 avait elle-même remplacé pour cette colonie un premier texte du 25 mars 1888 (*). Postérieurement à ces actes, deux ordonnances successives, la seconde abrogeant la première, avaient été rendues le 1er novembre 1895 et le 9 octobre 1898 (**) pour régir les mines de la colonie orientale d'Afrique. Tous ces actes ne laissent pas de différer plus ou moins entre eux. La nouvelle ordonnance de 1905 pour l'Ouest africain, tout en se rapprochant de celle de 1898 pour la colonie orientale, notamment dans son contexte général, s'en éloigne dans nombre de clauses importantes. Sans doute on doit faire la part des difficultés locales qu'a suscitées, dans l'Ouest, à l'origine, l'existence d'une Société générale de colonisation qui y avait été constituée. Néanmoins cette multiplicité et cette diversité de textes montrent que l'Allemagne rencontre au moins autant de difficultés, pour asseoir le régime minier de ses colonies africaines, que nous paraissons en avoir pour les nôtres.

A raison des similitudes générales de l'ordonnance de 1905 pour l'Ouest africain avec l'ordonnance de 1898 pour la colonie orientale dont il a été donné une analyse très complète, nous nous attacherons plus spécialement, dans ce qui va suivre, à signaler les différences des deux actes.

Aux *substances* auxquelles s'appliqne l'ordonnance, et qui sont également distinguées, dans la même définition et aux mêmes fins, en *substances nobles* et *substances ordinaires*, le nouveau texte (§ 1) range, dans cette seconde catégorie, les sels et terres utilisables. Si d'ailleurs on observe avec le paragraphe 96 que le Chancelier peut étendre le régime à toutes autres substances que celles nommément désignées au paragraphe 1, on peut dire que la réglementation comprend toutes les matières industriellement utilisables.

La nouvelle ordonnance a fait disparaître la réserve, stipulée dans la colonie orientale, en faveur de l'Administration ou de ces cessionnaires, pour certains districts, en édictant, au contraire (§ 2), comme dans la législation métropolitaine, que la recherche et l'exploitation pour le compte de l'Etat ou du Fisc ne peuvent avoir lieu, comme pour les particuliers, qu'en conformité de l'ordonnance.

Comme dans la colonie orientale, les *recherches* peuvent être

(*) Voir *Annales des Mines*, 8e série, t. XV, p. 697.

(**) Il a été rendu compte de ces deux ordonnances, 8e série, t. XII, p. 455, et 9e série, t. XVII, p. 396.

effectuées par fouille libre ou dans un périmètre réservé et suivant des règles analogues dans leur ensemble, sous réserve des particularités suivantes qui méritent seules d'être relatées.

L'explorateur en fouille libre peut disposer librement des produits extraits, mais seulement pour étude, essais ou recherche technique ou pour le service des travaux (§ 22).

Le *périmètre réservé* s'acquiert également, et par des formalités analogues, à la priorité de l'occupation effectuée, mais sans que l'explorateur ait besoin de se munir au préalable d'un permis de fouille ; il peut, comme dans la colonie orientale, prendre et occuper simultanément autant de périmètres qu'il veut.

Ces périmètres réservés restent des rectangles ayant au maximum $400^m \times 200^m = 8$ hectares pour les substances nobles, et $1.200^m \times 600^m = 72$ hectares pour les substances ordinaires (§ 23).

L'explorateur en périmètre réservé doit payer par avance, à peine de déchéance, une taxe mensuelle de 10 M. pour les substances nobles et de 5 M. pour les substances ordinaires (§ 27)(*).

L'exploitation régulière ne peut, comme dans l'Est, être effectuée que dans un *champ d'exploitation* que tout détenteur régulier de périmètre de recherche réservé peut obtenir, sur demande, en la forme d'un rectangle dont le petit côté doit être supérieur au 1/5 du plus grand ; le champ d'exploitation peut, avec l'autorisation de l'Administration, s'étendre sur plusieurs périmètres de recherche contigus qui seraient régulièrement détenus par le même intéressé.

L'autorité minière peut contraindre un explorateur, à peine de déchéance de son droit, à se transformer en exploitant lorsqu'il a effectué une exploitation régulière dans son périmètre de recherche ou que les travaux y ont été arrêtés depuis plus de deux ans (§ 38) (**).

L'exploitant doit payer annuellement, à peine de déchéance (§ 63) (***) :

(*) Cela revient à une taxe annuelle de 18 fr. 75 par hectare pour les substances nobles et de 1 fr. 05 pour les substances ordinaires ; dans l'Est africain, les taxes correspondantes, qui résultent du permis de fouille annuel dont on doit être muni par périmètre, ressortent respectivement à 13 francs et 1 fr. 45.

(**) Dans l'Est africain, l'ordonnance portait sept ans.

(***) Dans l'est de l'Afrique, la taxe fixe était de 35 francs pour les substances nobles jusqu'à 100 hectares et de 1 fr. 75 pour les substances

1° Une taxe fixe de 30 M. par hectare (47 fr. 50) pour les substances nobles et de 1 M. (1 fr. 25) par hectare pour les substances ordinaires, sans que le total puisse être inférieur à 30 M. (47 fr. 50) par champ;

2° Une taxe proportionnelle de 2 p. 100 sur le produit brut.

Cette taxe proportionnelle bénéficie pour le quart, sur leur demande, aux propriétaires de terrains cultivés dans lesquels l'exploitation a lieu et à raison de l'extraction qui y est effectuée. Ne peuvent toutefois se prévaloir de ce bénéfice ni les Sociétés constituées par concession administrative ni les naturels (§ 36).

Le détenteur d'un champ d'exploitation a le droit, suivant la nature de son titre, d'y exploiter soit toutes les substances nobles, soit toutes les substances ordinaires sans distinction. Il peut exister des champs d'exploitation superposés de chacune de ces deux catégories (§ 56). S'il n'y a pas encore de droits acquis qui s'y opposent, un champ d'exploitation pour substances ordinaires peut être étendu aux substances nobles (§ 55).

L'exploitant est tenu, à peine de déchéance, deux ans après l'institution de la mine, d'avoir commencé et de poursuivre d'une façon continue une exploitation en rapport avec le gisement d'après une appréciation qui appartient discrétionnairement à l'autorité minière, sous réserve des circonstances qui justifieraient le chômage ou la restriction de l'exploitation. Le gouverneur peut fixer, par voie de règlement, la somme à dépenser ou le nombre d'ouvriers à occuper annuellement pour satisfaire à cette obligation; il peut accorder des sursis de deux ans à titre général, et de un an à titre particulier (§ 57).

Outre les deux cas de déchéance que nous venons de mentionner, à savoir pour non-paiement des redevances ou pour inexploitation, la déchéance est encore prévue pour l'absence de désignation d'un directeur local responsable dans le cas où l'exploitant ne dirigerait pas lui-même son entreprise (§ 60).

La procédure de la déchéance est réglée (§§ 69 à 73) dans un système analogue à celui du droit métropolitain. A la suite de la déchéance prononcée par l'autorité minière, signifiée aux créanciers inscrits et rendue publique, il appartient soit au concessionnaire, soit aux créanciers réels, soit à l'Administration, de poursuivre dans les deux mois la vente publique en justice. Si

---

ordinaires jusqu'à 500 hectares, avec augmentation de 1/4 par hectare au dessus si on exploitait et de 1/2 si l'on n'exploitait pas.

La taxe proportionnelle était de 1/2 p. 100 du produit brut.

elle n'est pas provoquée dans les délais ou si elle n'aboutit pas, la mine disparait purement et simplement; les terrains deviennent libres comme avant l'institution (*).

Le concessionnaire peut valablement renoncer à tout ou à partie de sa mine. Cette renonciation peut être suivie d'une vente publique en justice par les créanciers réels ou l'Administration, comme en cas de déchéance et aux mêmes fins (§ 74).

Sur tous les autres points que nous n'avons pas précédemment relatés, l'ordonnance de 1905 pour le Sud-Ouest africain ne s'écarte pas, nous le rappelons, de l'ordonnance de 1898 pour la colonie orientale, d'une manière qui mérite d'être particulièrement signalée.

L. A.

(*) Tout le sujet de la déchéance avait été laissé de côté dans l'ordonnance de 1898 pour la colonie orientale.

PRINCIPES THÉORIQUES

DES

MÉTHODES D'ANALYSE MINÉRALE

FONDÉES SUR LES RÉACTIONS CHIMIQUES

(*Suite*) (*)

Par M. G. CHESNEAU, Ingénieur en Chef des Mines,
Professeur d'analyse minérale à l'École nationale des Mines.

CHAPITRE IV.

LA THÉORIE ÉLECTROLYTIQUE DES DOUBLES DÉCOMPOSITIONS SALINES.

I. — LOI DES PRESSIONS OSMOTIQUES.

Le point de départ de la théorie électrolytique des solutions salines appliquée par Ostwald aux méthodes de l'analyse minérale est, en premier lieu, la découverte faite par Van't Hoff en 1885 de la *loi des pressions osmotiques*, et, en second lieu, l'explication qu'a donnée Arrhénius, en 1887-1888, des anomalies que présentent les substances salines par rapport aux corps organiques dans les valeurs des mesures osmotiques, cryoscopiques et tonométriques.

Nous rappellerons brièvement les recherches sur les-

(*) Voir *supra*, p. 139 à 249.

quelles repose la théorie électrolytique avant d'en exposer l'application faite par Arrhénius et Ostwald aux doubles décompositions salines.

Expériences de Pfeffer et de Vries : loi de Van't Hoff. — Les parois des cellules végétales et certaines substances colloïdales, telles que le ferrocyanure de cuivre, ont la propriété d'être traversées par l'eau pure, mais non par les corps en dissolution dans l'eau. On peut obtenir artificiellement des parois *hémi-perméables* comme celles des cellules végétales, en produisant, comme l'a fait en 1877 le naturaliste allemand Pfeffer (*), un précipité de ferrocyanure de cuivre dans l'épaisseur d'un vase poreux de pile. Si dans un semblable vase, muni d'un manomètre à mercure, on place une solution aqueuse quelconque, de sucre par exemple, qu'on ferme hermétiquement le vase et qu'on le plonge dans l'eau pure, le mercure du manomètre est lentement refoulé par l'eau pure affluant dans le vase et finit par atteindre une certaine hauteur P qui reste constante.

L'eau pouvant circuler librement à travers la paroi du vase dans les deux sens, cette pression P ne peut être attribuée qu'à la présence du corps dissous : Pfeffer l'a appelée la *pression osmotique* de la solution.

Van't Hoff, en rapprochant les résultats obtenus par Pfeffer, en opérant soit à température constante sur des solutions de concentrations variées, soit à des températures différentes sur des solutions de même concentration, a constaté qu'à température constante la pression osmotique est proportionnelle à la concentration C, et que, à concentration égale, la pression osmotique est proportionnelle à la température absolue T : c'est ce que montre nettement le tableau suivant relatif à des solutions de

(*) PFEFFER, *Osmotische Untersuchungen*, Leipzig, 1877.

sucre de canne et de tartrate de soude dans l'eau, d'après les résultats obtenus par Pfeffer :

T constant C variable			C constant T variable			
					Pression osmotique	
Concentration du corps dissous (sucre de canne) en grammes par 100 grammes d'eau	Pression P observée (millimètres de mercure)	Rapport $\frac{P}{C}$	Corps dissous	Température centigrade	Observée	Calculée en supposant : P = KT
p. 100	mm.					
1	535	535	Sucre	32	544	»
2	1.016	508	Sucre	14°,15	510	512
2,74	1.518	554	Tartrate de soude	37°,3	983	»
4,00	2.062	521	Tartrate de soude	13°,3	908	907
6,00	3.075	·513				

.L'accord est très satisfaisant, étant donnée l'extrême difficulté d'obtenir des vases de Pfeffer rigoureusement hémiperméables.

Il en résulte donc que la concentration C d'une solution, sa pression osmotique P et sa température absolue T sont reliées par une équation de la forme P = A . C . T, A étant une constante.

Si l'on considère le poids moléculaire m du corps dissous dans un volume V du dissolvant, on aura $C = \frac{m}{V}$, et l'expression ci-dessus devient :

$$PV = AmT, \tag{1}$$

équation de même forme que la loi de Mariotte-Gay-Lussac :

$$PV = RT. \tag{2}$$

Van't Hoff ayant eu l'idée de comparer la valeur Am

de l'équation (1) obtenue pour le sucre ($m = 342$) à celle de la constante R de la loi de Mariotte-Gay-Lussac, constata que la valeur de Am, égale à 842 (en exprimant m en kilogrammes, et P en kilogrammes par mètre carré), est sensiblement la même que celle de la constante R de la loi de Mariotte-Gay-Lussac, égale à 846 avec les mêmes unités. Il crut d'abord à une coïncidence purement fortuite (*); mais, en poursuivant la même vérification sur quelques autres données obtenues par Pfeffer et par un autre naturaliste, M. de Vries, il obtint toujours la même valeur pour le produit Am, et fut ainsi amené à conclure de l'identité des équations (1) et (2), qu'une molécule d'un corps transformé en vapeur sous le volume V, ou dissous dans un volume V de solvant, a des pressions élastique et osmotique identiques.

La très grande difficulté d'obtenir des vases de Pfeffer réellement hémi-perméables n'a pas permis de répéter et de varier beaucoup ces expériences. On peut citer toutefois les expériences exécutées avec un très grand soin par M. Ponsot (**), qui a obtenu les résultats suivants avec des solutions très diluées de sucre de canne placées dans différents vases de Pfeffer :

$t = 11°,8$,	C = 1gr,235 par litre,	P = 861 à 890 mm.
$t = 11°,8$,	C = 0 ,6175 —	P = 433 à 444 —

Avec un même vase, et des solutions à 1gr,235 par litre,

$t = 11°,8$,	P = 890
$t = 0°,8$,	P = 846 (P calculé = 855).

L'accord est moins satisfaisant qu'avec les données de Pfeffer, surtout à température variable, mais il est cependant encore acceptable.

(*) Conférence faite par Van't Hoff devant la Société Chimique à Paris (*Revue scientifique*, 1er semestre 1894, p. 580).

(**) Ponsot, *C. R.*, t. CXXV, p. 867; 1897.

La constante Am est donc bien égale à R pour les solutions étendues de substances organiques. Mais, pour les sels métalliques en dissolution dans l'eau, la constante de la loi des pressions osmotiques n'est plus la même, et l'on doit remplacer l'équation précédente (1) par une expression de la forme :

$$PV = iRT, \tag{3}$$

i étant un coefficient > 1, qui dépend de la nature de la solution. Cette anomalie a été constatée au moyen des coefficients *isotoniques* obtenus par le naturaliste de Vries de la façon suivante. Les cellules fraîches de certains végétaux présentent le caractère d'hémi-perméabilité à un très haut degré : plongées dans l'eau pure, elles se gonflent ; si on les place dans des solutions salines concentrées, le protoplasma qui remplit la cellule se contracte en perdant de l'eau, qui traverse la paroi de la cellule. En faisant varier la concentration du corps dissous, on peut réaliser des solutions dans lesquelles le protoplasma ne gonfle ni ne se contracte, et la limite est extrêmement nette pour une variation très faible de concentration.

M. de Vries a étudié ainsi les solutions aqueuses d'un grand nombre de corps différents et a appelé *isotoniques* celles pour lesquelles il y a équilibre avec le liquide du protoplasma (*). En opérant avec des tissus cellulaires offrant des forces osmotiques différentes, il est clair qu'on peut obtenir plusieurs séries de liqueurs isotoniques ; or de Vries a trouvé le même rapport de concentration dans les séries différentes, ainsi que le montre le tableau suivant, donnant pour le nitre, le sucre et le sulfate de potasse, d'une part (A) la grandeur absolue de la concen-

(*) De Vries, *Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft* (*Pringsheim's Jahrbücher*, XIV).

tration exprimée en molécules-grammes par litre, d'autre part (B) les rapports entre ces concentrations en prenant celle du nitre comme unité dans les séries différentes :

SÉRIES	A			B		
	AzO^3K	Sucre	SO^4K^2	AzO^3K	Sucre	SO^4K^2
I	0,12	»	0,09	1	»	0,75
II	0,13	0,2	0,10	1	1,54	0,77
III	0,195	0,3	0,15	1	1,54	0,77
IV	0,260	0,4	»	1	1,54	»

Ces chiffres confirment d'une façon presque rigoureuse la loi de proportionnalité entre les concentrations et les pressions osmotiques à température constante. On voit d'après le tableau précédent que les solutions isotoniques de nitre, sucre et sulfate de potasse, qui ont même pression osmotique, sont plus concentrées pour le sucre que pour les sels métalliques. Si l'on admet que la pression est proportionnelle à la concentration, il en résulte que 1 molécule de nitre, par exemple, dissoute dans un volume V d'eau, donnera une pression osmotique 1,54 fois plus grande que 1 molécule de sucre dissoute dans le même volume V. Si donc la pression osmotique du sucre est liée au volume V et à la température T par l'équation $PV = RT$, celle du nitre sera représentée par l'expression $PV = 1,54RT$: le coefficient i de l'équation (3) est donc égal à 1,54 pour le nitre. Il suffit en définitive de diviser l'une par l'autre les concentrations moléculaires du sucre et de la substance saline donnant des solutions isotoniques pour obtenir le coefficient i à introduire dans l'équation $PV = iRT$ relative à cette substance saline. Le tableau ci-après (p. 262) donne un certain nombre de coefficients i ainsi obtenus d'après les coefficients isotoniques; il est à noter que les valeurs de i sont assez différentes suivant les expérimentateurs.

Abaissements moléculaires des points de congélation et des tensions de vapeur : lois de Raoult. — La loi des pressions osmotiques, qui n'a été en somme établie directement que sur un assez petit nombre de mesures en concordance, a surtout gagné en valeur et s'est imposée aux physico-chimistes comme l'expression d'un phénomène général par l'heureuse synthèse qu'elle a permis de faire des données obtenues dans les mesures cryoscopiques et ébullioscopiques, déjà effectuées au moment où Van't Hoff a découvert cette loi.

En étudiant les points de congélation d'un grand nombre de solutions assez diluées pour que les premiers cristaux formés par abaissement graduel de température soient formés de dissolvant pur, Raoult était arrivé aux résultats suivants. Pour les matières organiques, l'abaissement du point de congélation est indépendant de la nature de la substance dissoute et du dissolvant, il est proportionnel à la concentration et égal à 0°,63 pour 1 molécule dissoute dans 100 molécules du dissolvant. Pour les substances salines en solution diluée dans l'eau, l'abaissement est bien proportionnel à la concentration, mais n'a pas la même valeur que pour le sucre de canne pris pour unité. Raoult a dressé des *tables cryoscopiques* donnant, pour un grand nombre de substances, l'abaissement proportionnel i rapporté à celui du sucre, toutes les substances étant prises sous leur poids moléculaire supposé dissous dans 100 grammes d'eau. Si l'on appelle Δ l'abaissement donné par une solution saline, on a :

$$i = \frac{\Delta}{18,3},$$

18,3 étant l'abaissement fourni par le sucre. Or les coefficients i ainsi obtenus sont sensiblement égaux à ceux que l'on déduit des coefficients isotoniques, ainsi que le montre le tableau suivant :

CORPS DISSOUS	*i* D'APRÈS LES COEFFICIENTS ISOTONIQUES		*i* D'APRÈS LES ABAISSEMENTS DES POINTS DE CONGÉLATION
	obtenus par de Vries	autres auteurs	
Sucre de canne....	1,00	»	1,00
Acide citrique.....	1,07	»	1,04
NaCl..............	1,60	»	1,89
AzO^3K............	1,54	1,76	1,66
SO^4K^2............	2,08	2,73	2,11
$MgCl^2$.............	2,30	2,24	2,64
$CuCl^2$.............	2,30	»	2,52
Acétate de potasse..	1,60	1,66	1,86

Il en est de même des coefficients semblables déduits des abaissements moléculaires de tensions de vapeur (mesures ébullioscopiques ou *tonométrie*). Wüllner a établi, en 1858, que le point d'ébullition des solutions sous la pression atmosphérique est plus élevé que celui du dissolvant pur, et cela d'autant plus que la concentration est plus forte : Wüllner avait conclu de ses expériences que l'abaissement de tension de vapeur est proportionnel à la quantité du corps dissous dans un même poids du dissolvant.

Raoult a constaté, comme pour les points de congélation, que l'abaissement de tension ne dépend, en général, que du rapport du nombre de molécules dissoutes au nombre des molécules du dissolvant. Avec les solutions aqueuses, cela n'est vrai que pour les substances organiques; pour les solutions de sels métalliques dans l'eau, on trouve des abaissements moléculaires Δ s'écartant de cette loi, comme pour l'abaissement des points de congélation, et l'on constate que :

$$i = 5{,}6 m\Delta,$$

Δ étant la diminution de tension de la solution à 1 p. 100 d'un corps de poids moléculaire *m*. On trouve ainsi pour

NaCl, $i = 1,98$, — pour AzO^3K : 1,59, — pour SO^4K^2 : 1,97, etc., coefficients concordant d'une façon satisfaisante avec les valeurs de i tirées des mesures cryoscopiques.

Identité des coefficients *i* déduite des mesures osmotiques, cryoscopiques et tonométriques. — La loi des pressions osmotiques présente cette remarquable particularité que non seulement elle s'accorde avec les anomalies cryoscopiques et ébullioscopiques des solutions salines, mais qu'elle permet encore de retrouver le même coefficient i dans les trois séries de phénomènes. La démonstration en a été donnée par Van't Hoff, en s'appuyant sur ce que des solutions isotoniques ont forcément même tension de vapeur et, réciproquement, deux solutions ayant même point de congélation doivent avoir la même pression osmotique puisqu'elles ont toutes deux, comme tension de vapeur, celle de la glace à la même température; il suffit de considérer des cycles de transformation réversibles exécutés par les solutions au moyen de membranes hémiperméables et de leur appliquer les principes de la thermodynamique (*).

Mais, si ces raisonnements permettent de concevoir qu'on puisse obtenir le même coefficient i, pour une solution saline déterminée, par les trois méthodes différentes des pressions osmotiques, des abaissements de points de congélation et des tensions de vapeur, ils n'expliquent pas pourquoi, par exemple, une solution d'une molécule de chlorure de sodium dans l'eau produit les mêmes effets que 2 molécules environ de sucre de canne dans le même solvant. C'est cette lacune qu'est venue combler l'hypothèse d'Arrhénius, qui du même coup a relié les

(*) J.-H. Van't Hoff, *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous.*

conductibilités électriques des solutions salines aux coefficients i obtenus par les méthodes précédentes.

II. — LA DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE DES SOLUTIONS SALINES.

Hypothèse d'Arrhénius : l'ionisation des électrolytes (*). — Arrhénius admet que les molécules existant dans les solutions conductrices de l'électricité (substances salines en solution aqueuse ou électrolytes) ne sont pas les molécules physiques telles que SO^4Cu pour le sulfate de cuivre, NaCl pour le chlorure de sodium, etc., mais des molécules plus simples, provenant de la dissociation des premières en groupes différents, ceux que Faraday a appelés *ions* électriques, et dans lesquels l'électricité décompose les sels métalliques, c'est-à-dire SO^4 et Cu, Na et Cl, etc. Si donc on prend un certain nombre N de molécules de chlorure de sodium par exemple, et qu'on les dissolve dans l'eau, le nombre total des molécules présentes dans la dissolution n'est pas égal à N, mais au nombre des molécules non dissociées, augmenté du nombre d'ions libres donnés par les molécules dissociées; s'il y a m molécules non dissociées et n molécules dissociées chacune en $(a + b)$ ions, il y aura donc $m + n(a + b)$ molécules distinctes, et le nombre de celles-ci est forcément supérieur à N ; par suite (et c'est en cela que consiste l'hypothèse d'Arrhénius), c'est au nombre $m + n(a + b)$ de molécules, et non au nombre N, que doit s'appliquer la loi des pressions osmotiques. Si, par exemple,

(*) ARRHÉNIUS a exposé les différents points de cette théorie dans un grand nombre de mémoires publiés dans le *Zeitschrift für phys. Ch.* ; il l'a résumée d'une façon très complète dans un mémoire publié dans le journal français la *Lumière électrique* du 31 août 1889, et intitulé : *La théorie moderne de la constitution des solutions électrolytiques*, auquel nous nous référerons par la suite.

toutes les molécules de NaCl étaient dissociées en ions Na et Cl, on aurait en solution deux fois plus d'ions que de molécules introduites dans le dissolvant, et ce serait l'équation $PV = 2RT$ qui serait l'expression exacte de la loi des pressions osmotiques pour NaCl — absolument, ainsi que le fait remarquer Arrhénius, comme la loi de Mariotte relative aux vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque AzH^4Cl, dissocié en AzH^3 et HCl à haute température : si l'on considère en effet une molécule de AzH^4Cl et que l'on cherche la relation entre la pression et le volume de cette molécule à une température où elle est intégralement dissociée, ce ne sera pas

$$P = \frac{RT}{V},$$

qui représentera la pression en fonction du volume, mais

$$P_1 = \frac{2RT}{V}.$$

La loi de Mariotte appliquée à cette vapeur devra donc être transformée en $PV = iRT$, avec $i = 2$ pour AzH^4Cl, exactement comme pour la loi des pressions osmotiques relative à NaCl.

Posons $\alpha = \frac{n}{m+n}$. Arrhénius appelle α le *degré de dissociation* du corps dissous. Le coefficient i est, d'après ce que nous venons de dire pour AzH^4Cl, le rapport du nombre total de molécules libres distinctes : $m + n(a+b)$, au nombre de molécules introduites : $m + n$; on aura donc :

$$i = \frac{m + n(a+b)}{m+n} = 1 + (a + b - 1)\alpha.$$

Si donc, avec Williamson et Clausius, on admet que la conductibilité électrique est due aux ions provenant des

molécules dissociées, cette conductibilité doit être en rapport, dans la théorie d'Arrhénius, avec le coefficient *i* déduit de l'étude des pressions osmotiques.

Il résulte des expériences de Kohlrausch que, pour des solutions salines très diluées, la conductibilité électrique varie à peu près proportionnellement à la quantité de sel dissous, c'est-à-dire que la conductibilité d'une colonne liquide de 1 centimètre carré de section et de 1 mètre de longueur, divisée par la quantité de sel qu'elle contient, est à peu près constante quand l'électrolyte est très dilué. Le tableau suivant, relatif à KCl, SO^4K^2 et $BaCl^2$ (Arrhénius, *loc. cit.*), montre que ce n'est que pour des dilutions très grandes qu'il en est ainsi :

Concentration (1 éq. gr. par litre = 1)	Conductibilité moléculaire ($\times 10^{-8}$)		
	KCl	SO^4K^2	$BaCl^2$
1,0	919	672	658
0,1	1047	897	861
0,01	1147	1098	1006
0,001	1193	1197	1092
0,0001	1200	1249	1126
0,00002	1217	1266	1144
0,00001	1216	1275	1142

Ce n'est donc que dans un état de dilution extrême (moins de 1 milligramme par litre pour KCl) que la conductibilité moléculaire peut être regardée comme constante, ou, ce qui revient au même, que la dissociation en ions doit être considérée comme totale. Pour des corps moins bons conducteurs (sels de mercure, acide acétique par exemple), on n'arrive jamais à une conductibilité-limite, quelle que soit la dilution employée.

Dans les cas où la conductibilité moléculaire limite peut être observée, le degré de dissociation α, à une concentration déterminée, sera par définition égal au quotient de la conductibilité à cette concentration divisée par la conductibilité-limite ; pour KCl par exemple, à la concen-

tration 0,01 $\left(\frac{1}{100}\right.$ d'équivalent par litre$\left.\right)$, on a :

$$\alpha = \frac{1,147}{1,217} = 0,94.$$

Concordance des coefficients *i* tirés de la conductibilité électrique et des mesures cryoscopiques. — On peut donc calculer aisément le coefficient *i* au moyen des conductibilités électriques (*), et si les hypothèses faites pour mettre en rapport ces conductibilités, ainsi que les pressions osmotiques, avec la proportion des molécules dissociées électrolytiquement sont exactes, on doit obtenir des coefficients *i* identiques avec les conductibilités électriques, d'une part, et avec les mesures cryoscopiques, d'autre part : c'est bien ce que l'on constate sur le tableau de comparaison suivant dressé par Arrhénius (*loc. cit.*) :

	i observé d'après les mesures cryoscopiques de Raoult (solutions à 1 0/0).	*i* calculé d'après les conductibilités électriques.
Alcool méthylique...........	0,94	1,00
Sucre de canne..............	1,00	1,00
Baryte hydratée	2,69	2,67
Potasse	1,91	1,93
Ammoniaque.................	1,03	1,01
Acide chlorhydrique.........	1,98	1,90
Acide sulfurique.............	2,06	2,19
Chlorure de potassium	1,82	1,86
Azotate de soude	1,82	1,82
Sulfate de potasse............	2,11	2,33
Chlorure de baryum	2,63	2,54
Azotate de plomb............	2,02	2,08
Acétate de cuivre............	1,68	1,66
Chlorure de mercure.........	1,11	1,05
Acide acétique...............	1,03	1,01

(*) Ce calcul se fait aisément lorsque la conductibilité-limite est observable; pour les corps mauvais conducteurs, on y arrive indirectement au moyen d'une méthode due à Kohlrausch et Ostwald, basée sur l'hypothèse que chaque espèce d'ions a une vitesse de translation qui lui est propre. Nous renvoyons pour l'exposé de cette méthode, utilisant les observations d'Hittorf, au mémoire précité d'Arrhénius.

Voici maintenant des comparaisons faites pour le même corps, avec des concentrations différentes :

SO^4K^2			ACIDE OXALIQUE		
Gramme-molécule par litre	*i* observé	*i* calculé	Gramme-molécule par litre	*i* observé	*i* calculé
0,036	2,68	2,45	0,069	1,62	1,55
0,091	2,35	2,33	0,131	1,51	1,47
0,227	2,21	2,18	0,247	1,40	1,38
0,455	2,04	2,06			

Les concordances sont très satisfaisantes ; mais Arrhénius constate lui-même « qu'il y a des exceptions où la « différence est trop grande pour être expliquée par une « erreur d'observation ; ceci a lieu surtout pour quelques « acides faibles et pour les sulfates des métaux lourds ». Arrhénius ne cite d'ailleurs pas ces chiffres discordants ; nous aurons plus loin l'occasion d'en mentionner un grand nombre.

En résumé, l'hypothèse d'Arrhénius conduit à envisager les solutions dans l'eau des substances conductrices de l'électricité (corps salins) comme profondément différentes des solutions des substances non conductrices (corps organiques) : tandis que les molécules des substances non conductrices sont simplement disséminées et intactes dans le liquide, les molécules dissoutes des substances salines sont plus ou moins dissociées en ions libres auxquels est due la conductibilité électrique de la solution. Cette conductibilité est en rapport avec le degré de dissociation électrolytique : en solutions aqueuses de dilution infinie, toutes les substances salines sont entièrement dissociées en leurs ions et ont une conductibilité électrique maxima ; si l'on considère des solutions de plus en plus concentrées, la conductibilité diminue au fur et à mesure, par ce que les ions libres se recombinent partielle-

ment et reforment progressivement des molécules non dissociées, un état d'équilibre s'établissant entre les ions libres et les molécules non dissociées. Toutes les discordances que présentent les solutions salines par rapport aux solutions organiques dans les domaines les plus variés : pression osmotique, abaissement des points de congélation et des tensions de vapeur, s'expliquent aisément par la dissociation électrolytique du sel en solution, à tel point que le coefficient *i* qui mesure la valeur de cette discordance peut se déduire d'une seule observation dans l'un quelconque de ces domaines.

III. — EXPLICATION DES DOUBLES DÉCOMPOSITIONS SALINES PAR LA THÉORIE DES IONS.

Cette conception fondamentale de la constitution des solutions salines a été immédiatement étendue par Arrhénius et les partisans de sa théorie, au premier rang desquels se place Ostwald, aux actions chimiques en jeu dans les doubles décompositions salines. De même que dans les électrolytes, cette théorie admet que les ions libres seuls ont un rôle actif pour le transport de l'électricité, de même, dans l'action mutuelle des sels, Arrhénius et Ostwald se sont efforcés de démontrer que les ions libres seuls jouent un rôle actif dans la réaction chimique, en établissant que toutes les réactions d'équilibre ne mettent en jeu que des dissociations plus ou moins avancées de molécules physiques en ions, et des combinaisons plus ou moins complètes d'ions entre eux pour donner des molécules physiques non dissociées, dont l'influence consiste seulement à limiter ou à favoriser la réaction par les ions qu'elles peuvent donner : sans ions libres, ou, ce qui revient au même dans cette théorie, sans conductibilité électrique, une solution d'un com-

posé minéral est incapable de réagir sur une autre solution d'un composé minéral.

Nous allons passer rapidement en revue les principales applications faites de cette théorie électrolytique aux réactions d'équilibre par Arrhénius, Ostwald et Van't Hoff ; nous exposerons ensuite les objections d'ordre théorique ou expérimental qu'on peut leur opposer.

Propriétés chimiques additives. — Avec la théorie des ions, les propriétés chimiques des sels, des acides et des bases ne sont autres que celles de leurs ions et sont indépendantes des propriétés spéciales de la molécule physique. « L'azotate d'argent par exemple, dit Arrhé- « nius (*loc. cit.*), n'est un réactif du chlore que « lorsque ce dernier se présente comme un ion; quand « ceci n'a pas lieu, comme dans le chlorate de potasse « (dont les ions sont K et ClO^3), l'acide chloracétique « (H et $CH^2Cl.COO$) et plusieurs autres composés orga- « niques, l'azotate d'argent n'agit pas, et il ne forme pas « de chlorure d'argent. »

Les caractères distinctifs des sels en solution, sur lesquels est fondée presque exclusivement l'analyse qualitative, sont alors de simples *propriétés additives* de leurs ions, et c'est grâce à la dissociation électrolytique des solutions salines que l'on peut se passer de la connaissance des propriétés individuelles des sels pour les distinguer les uns des autres, à condition de connaître les propriétés analytiques de leurs ions.

Tout élément entrant dans un ion complexe perd forcément ses réactions habituelles, et ce sont les réactions spéciales de cet ion complexe qui seules peuvent être décelées par la double décomposition saline.

Vitesse des réactions. — D'après la théorie électrolytique, l'action chimique d'un électrolyte doit dépendre

exclusivement des ions libres ; lors donc qu'un électrolyte produit d'une façon quelconque, réversible ou irréversible, une réaction chimique, ce n'est pas la masse totale de l'électrolyte qui doit entrer en ligne de compte pour favoriser la réaction, mais seulement la masse des ions libres.

La vérification de cette hypothèse serait très difficile dans les réactions — et ce sont les plus nombreuses — où l'électrolyte participe à la réaction par ses éléments, car il faudrait étudier à la fois la vitesse de la réaction et la variation de conductibilité de l'électrolyte pour en déduire à chaque instant la masse active des ions libres. Ostwald s'est adressé pour cette vérification à une catégorie de réactions chimiques où l'électrolyte reste inaltéré pendant la transformation, l'interversion du sucre de canne par les acides minéraux ou organiques :



$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6,$$

réaction complète, irréversible, qui n'a lieu à la température ordinaire qu'en présence des acides dont les éléments ne participent pas à la réaction et qui restent par suite inaltérés. Si l'on admet que l'activité de l'acide pour favoriser cette transformation dépend uniquement de la masse des ions H libres, il suffit donc de mesurer au début la conductibilité électrique de la solution d'une concentration moléculaire déterminée, pour en déduire la concentration des ions H pendant toute la durée de la réaction.

En comparant sur différents acides, minéraux ou organiques, les vitesses de réaction, appréciées par l'inverse du temps nécessaire pour intervertir la moitié du sucre existant au début en solution, Ostwald a en effet vérifié que ces vitesses sont sensiblement les mêmes pour des concentrations égales de l'ion H.

Équilibre entre un électrolyte et ses ions. — Ostwald le premier, puis Van't Hoff ont vérifié que la loi générale de l'équilibre de Guldberg et Waage est applicable aux molécules non dissociées et aux ions libres d'un électrolyte.

Si l'on appelle V le volume dans lequel est dissous 1 molécule-gramme de l'électrolyte, μ_V la conductibilité correspondante et μ_∞ celle qui correspond à une dilution infinie (dissociation complète), la proportion α du sel dissocié est :

$$\alpha = \frac{\mu_V}{\mu_\infty},$$

et la proportion non dissociée est $1 - \alpha$.

Si donc l'on prend un acide monobasique comme HCl dans lequel les ions dissociés + et — sont forcément en nombre égal, la concentration de chaque ion est $\frac{\alpha}{V}$, et celle de la partie non dissociée est $\frac{1-\alpha}{V}$. La loi générale de l'équilibre $ab = kc$, appliquée à ces masses, donne par suite :

$$\frac{\alpha}{V} \times \frac{\alpha}{V} = k\left(\frac{1-\alpha}{V}\right) \quad \text{ou} \quad \alpha^2 = kV \cdot (1 - \alpha).$$

Il suffit donc de mesurer, pour différentes concentrations, la conductibilité électrique μ_V d'un électrolyte dont μ_∞ est connu, pour constater si la loi générale d'équilibre est applicable ou non.

L'exactitude de cette hypothèse a été ainsi vérifiée sur 240 acides, et les résultats ont toujours concordé d'une façon satisfaisante avec la théorie. Voici, à titre d'exemple, les vérifications faites par Van't Hoff sur l'acide acétique à 14°,1 :

V	100α observé	100α calculé
0,994	0,402	0,420
2,02	0,614	0,600
15,9	1,66	1,67
1500	14,7	15,0
3010	20,5	20,2
7480	30,1	30,5
15000	40,8	40,1

Influence de l'addition à un électrolyte d'un ion de cet électrolyte. — De même que, en ajoutant du chlore à du pentachlorure de phosphore en partie dissocié, on diminue la dissociation de celui-ci, de même, dit Arrhénius (*loc. cit.*), si l'on considère un acide en solution, comme l'acide acétique, qui contient des ions H et $C^2H^3O^2$ à côté de la molécule $C^2H^4O^2$, et qu'on ajoute des ions $C^2H^3O^2$ sous forme d'acétate de soude, la quantité des ions H libres diminue, et l'on peut calculer cette diminution. Soit en effet une solution de 1 molécule-gramme d'acide acétique par litre; soit A le nombre des ions $C^2H^3O^2$ ajoutés, sans modification du volume, et x le degré de dissociation de l'acide acétique ; l'équation générale d'équilibre donne ici :

$$(A + x)x = k\ (1 - x).$$

Comme x est très petit pour l'acide acétique, on peut écrire d'une façon approchée :

$$Ax = k \quad \text{ou} \quad x = \frac{k}{A}.$$

La quantité dissociée de l'acide est donc inversement proportionnelle à la quantité A d'ions libres des sels dissous dans la même solution, et la force de l'acide se trouve ainsi diminuée.

Arrhénius a vérifié cette conclusion, non pas sur la réaction précitée, mais sur un équilibre du même genre :

l'influence de AzH^4Cl sur la saponification de l'éther acétique par l'ammoniaque aqueuse, où ce sont les ions OH de l'hydrate d'ammonium AzH^4OH qui interviennent dans la réaction :



$$C^2H^5.C^2H^3O^2 + AzH^4.OH \rightleftarrows C^2H^5.OH + C^2H^3O^2.AzH^4.$$

On peut, dans ce cas, apprécier la masse des ions OH par la vitesse de réaction du système :



$$AzH^3 + C^2H^5.C^2H^3O^2 + nAzH^4Cl$$

dissous dans 40 litres d'eau. Voici les résultats obtenus par Arrhénius :

Valeur de n	Vitesse de réaction	
	observée	calculée
0,2	22,6	25,2
0,4	12,7	13,0
0,6	9,2	8,8
0,8	7,3	6,7
1,0	6,2	5,4
2,0	3,3	2,8

La concordance est, en effet, très satisfaisante.

Action mutuelle de deux électrolytes. — Le mécanisme des doubles décompositions salines se conçoit aisément dans la théorie électrolytique. Un sel en solution contient la molécule non dissociée et ses ions en équilibre : si donc l'on ajoute dans la solution un autre sel différant par l'acide et par la base, on aura en présence deux sels non dissociés et leurs ions positifs et négatifs. L'équilibre primitif ne pourra pas, en général, subsister ; les ions + et — libres se combineront partiellement, tandis que les molécules non dissociées pourront donner de nouveaux ions libres pour rétablir l'équilibre, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre soit établi ; à ce moment on aura

en équilibre, dans la solution, les molécules de quatre sels et les quatre ions dissociés en équilibre.

Mais, s'il est simple de concevoir ainsi dans la théorie électrolytique le processus des doubles décompositions salines, il est plus difficile de soumettre les prévisions de la théorie à une vérification expérimentale : Arrhénius est parvenu à surmonter cette difficulté par la considération des *solutions isohydriques*, appliquée d'abord au mélange de deux électrolytes ayant un ion commun, puis au mélange de deux électrolytes différant par l'acide et par la base.

Arrhénius appelle solutions isohydriques des électrolytes ayant un ion commun, et renfermant le même nombre d'ions libres par unité de volume. Il démontre par le calcul et vérifie par l'expérience que, si des solutions de deux électrolytes ayant un ion commun, deux acides par exemple HA et HB, peuvent être mélangées sans produire un changement de dissociation, elles sont isohydriques, et réciproquement ; voici sa démonstration.

Appelons m_a, m_b le nombre des molécules de chaque corps dissoutes respectivement dans les volumes V_a, V_b ; soit α_a, α_b le degré de dissociation électrolytique de chacun des corps HA, HB. L'équation de l'équilibre appliquée à l'acide HA non dissocié et à ses ions avant le mélange donne :

$$(1) \qquad k_a \times \frac{m_a(1-\alpha_a)}{V_a} = \frac{m_a^2\alpha_a^2}{V_a^2},$$

en appelant k_a la constante de la loi d'équilibre relative au corps HA.

Après mélange, le nombre des molécules non dissociées de HA est resté invariable, ainsi que celui de ses molécules dissociées, puisque, d'après l'hypothèse faite, le mélange ne doit pas modifier le degré de dissociation. Par contre, le nombre $m_a\alpha_a$ des ions H s'est accru de $m_b\alpha_b$ ions

qui existaient dans la solution de HB, et l'équation d'équilibre pour l'acide HA, dissous maintenant dans le volume $V_a + V_b$, est donc :

$$k_a \frac{m_a (1 - \alpha_a)}{V_a + V_b} = \frac{m_a \alpha_a (m_a \alpha_a + m_b \alpha_b)}{(V_a + V_b)^2}. \tag{2}$$

En multipliant les équations (1) par V_a et (2) par $V_a + V_b$, les premiers membres deviennent identiques ; les seconds membres doivent donc l'être aussi, et l'on a, après suppression du facteur commun $m_a \alpha_a$:

$$\frac{m_a \alpha_a}{V_a} = \frac{m_a \alpha_a + m_b \alpha_b}{V_a + V_b}. \tag{3}$$

On obtiendrait de même pour l'équilibre du second électrolyte HB :

$$\frac{m_b \alpha_b}{V_b} = \frac{m_b \alpha_b + m_a \alpha_a}{V_a + V_b}. \tag{4}$$

D'où résulte la condition :

$$\frac{m_a \alpha_a}{V_a} = \frac{m_b \alpha_b}{V_b}. \tag{5}$$

Lorsque cette condition est remplie, l'état de dissociation n'est donc pas modifié par le mélange. Comme $\frac{m_a \alpha_a}{V_a}$ représente le nombre d'ions dissociés de HA par unité de volume, on déduit de l'équation (5) cette règle que le degré de dissociation de deux électrolytes ayant un ion commun et renfermant le même nombre d'ions dissociés par unité de volume n'est pas modifié lorsqu'on les mélange.

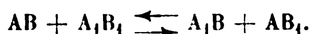
Pour vérifier cette conclusion tirée du calcul, Arrhénius a d'abord cherché par tâtonnement les concentrations de deux solutions, telles que, en mélangeant des volumes égaux, la conductibilité du mélange soit la moyenne des conductibilités des deux solutions ; dans ce cas, les solu-

tions sont bien isohydriques. Puis il a calculé la concentration en ions hydrogène de chacune et constaté que ces concentrations sont en effet sensiblement égales, comme le montre le tableau suivant relatif aux acides chlorhydrique, oxalique et acétique, exprimant en milligrammes par litre les concentrations calculées de l'ion H pour des solutions satisfaisant à la condition précitée :

Acide chlorhydrique	Acide oxalique	Acide acétique
4,48	4,09	3,96
1,33	1,24	1,33
0,379	0,397	0,402

Les mesures n'étant approchées qu'à 5 p. 100 près, la concordance est satisfaisante.

Pour l'équilibre dans la double décomposition de deux sels AB, A′B″, Arrhénius considère de même les solutions isohydriques des quatre électrolytes AB, A_1B_1, AB_1, et A_1B, et cherche la condition nécessaire pour qu'on puisse mélanger les quatre électrolytes sans provoquer de réaction chimique, ce qui correspond évidemment à l'équilibre :



$$AB + A_1B_1 \rightleftarrows A_1B + AB_1.$$

Par un calcul analogue au précédent (*), Arrhénius trouve que les volumes a, b, c, d des quatre électrolytes, en solution isohydrique, doivent satisfaire à la condition :

$$ab = cd,$$

pour que l'équilibre subsiste après le mélange.

Dans ce cas, il n'y a pas à proprement parler de vérification possible des conclusions tirées de la théorie ; tout ce que l'on peut faire, c'est de déterminer *a priori* le coefficient de transformation d'une double décomposition saline : il suffit pour cela de calculer, pour un mélange

(*) Nous renvoyons, pour ce calcul, au mémoire original (*loc. cit.*).

de deux solutions déterminées, les volumes des solutions isohydriques des quatre électrolytes en présence d'après l'équation précédente. Arrhénius a ainsi trouvé par exemple, pour le partage de la soude entre l'acide chlorhydrique et l'acide acétique, mélangés à volumes égaux de solutions normales, que 99,5 p. 100 de la soude se combinent à HCl et 0,5 p. 100 à l'acide acétique : les quantités de NaCl et d'acétate de soude formés sont ainsi à peu près dans le même rapport que celui des degrés de dissociation électrolytique des acides correspondants, au même degré de dilution.

Force relative des acides et des bases. — Les forces relatives des acides déterminées ainsi à l'aide des conditions d'équilibre vis-à-vis d'une même base sont donc à très peu près proportionnelles à leurs degrés respectifs de dissociation ou d'*ionisation ;* il en est de même pour les bases vis-à-vis d'un même acide. Les vitesses de réaction se classent également dans l'ordre des degrés de dissociation, et Ostwald a été ainsi amené à classer les acides et les bases en *forts*, *moyens* et *faibles*, d'après leur degré d'ionisation (*).

Les *acides forts* sont presque entièrement ionisés ; ce sont les halogènes (à l'exception de l'acide fluorhydrique, qui est moyennement ionisé), les acides nitrique, chlorique, perchlorique, sulfurique, et les acides polythioniques. Les acides *moyennement forts* sont les acides phosphorique, sulfureux, acétique, dont la dissociation est comprise entre 10 et 1 p. 100. Les acides *faibles* ont une ionisation inférieure à 1 p. 100. Ce sont les acides carbonique, sulfhydrique, cyanhydrique, silicique et borique ; la dissociation de ces derniers est à peine mesurable.

Les *bases fortes* sont, comme les acides forts, presque

(*) W. OSTWALD, *Die Wissenschaftlichen Grundlagen des anal. Chemie* (p. 54).

entièrement ionisées ; ce sont les hydrates alcalins et alcalino-terreux et les ammoniaques composées quaternaires. Les bases *moyennement fortes* sont l'ammoniaque, les amines de la série grasse, les hydrates d'argent et de magnésie. Enfin les bases *faibles*, à peine ionisées, sont les autres hydrates métalliques, les amines de la série aromatique (où Az est lié au noyau aromatique) et la plupart des alcaloïdes.

Les *sels* métalliques présentent en général beaucoup moins de variation dans le degré d'ionisation que les acides et bases libres. Les sels neutres d'acides et bases forts sont presque entièrement dissociés; ceux d'une base et d'un acide moyens sont presque aussi ionisés que les bases et acides forts, comme l'acétate d'ammoniaque qui l'est aux trois quarts. En général, les sels à ions monovalents sont dissociés en presque totalité, et les sels à ions plurivalents sont d'autant moins dissociés que la valence est plus grande. Il y a quelques exceptions à cette règle, comme par exemple les combinaisons halogénées du mercure, qui sont très peu ionisées.

Ostwald fait d'ailleurs observer que la classification des acides et bases en forts, moyens et faibles n'a pas une valeur absolue ; les différences s'effacent en effet quand la dilution augmente, puisque l'ionisation croît avec la dilution. La loi d'équilibre $ab = kc$ donne, en effet, si l'on appelle 1 la masse totale de l'électrolyte, α la partie dissociée et V le volume de la solution :

$$\frac{\alpha^2}{V^2} = k \cdot \frac{1 - \alpha}{V}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = kV,$$

équation qui représente l'état d'ionisation d'un électrolyte en fonction de sa dilution V. C'est l'équation d'une hyperbole ayant pour asymptote $\alpha = 1$. Par conséquent, pour V très grand, quelle que soit la valeur de la constante k, les valeurs de α pour des acides différents ou des bases diffé-

rentes sont sensiblement les mêmes, et leurs forces respectives sont équivalentes aux très grandes dilutions.

Chaleur de neutralisation et loi de thermoneutralité. — On peut calculer à l'aide de la théorie électrolytique la chaleur dégagée par l'action chimique entre deux électrolytes, notamment par la neutralisation des acides par les bases. Considérons par exemple un acide fort (HCl) et une base forte (NaOH), et, avec Arrhénius, supposons-les complètement ionisés, ainsi que le produit (NaCl) de leur mélange. On avait, avant le mélange, les ions libres H, Cl, Na et OH, et après réaction on a comme ions libres Na et Cl : la seule réaction qui s'est produite est l'union des ions H et OH pour donner de l'eau H^2O, infiniment peu dissociée, et la chaleur dégagée par ce phénomène est la chaleur de combinaison des ions H et OH, qu'Arrhénius appelle la *chaleur de dissociation de l'eau*.

Comme tous les acides et bases forts, ainsi que les sels neutres qu'ils donnent, sont presque entièrement dissociés en leurs ions, on s'explique ainsi que la chaleur de formation des sels neutres soit sensiblement la même quel que soit le sel, puisqu'elle se réduit à peu de chose près à la chaleur de dissociation de l'eau ; de même le mélange de deux sels neutres ne produit aucun dégagement sensible de chaleur (loi de thermoneutralité de Hess), parce que, après comme avant le mélange, on n'a que des ions libres en solution.

On peut tenir compte d'ailleurs de la petite fraction non dissociée des électrolytes, connue par leur conductibilité, pour le calcul exact de la chaleur de neutralisation, comme l'a montré Arrhénius, et constater qu'il y a accord entre les chaleurs de neutralisation déterminées au calorimètre et celle qu'on déduit du calcul dans la théorie électrolytique.

Une autre conséquence qu'Ostwald tire de cette théo-

rie(*) est l'instantanéité des doubles décompositions salines, lorsqu'elles ont lieu entre ions libres. Si une réaction entre électrolytes est lente, on peut être assuré que l'un des corps au moins est extrêmement peu ionisé : c'est ce qui a lieu notamment dans les phénomènes d'hydrolyse où l'eau intervient moléculairement dans la réaction.

Sens des transformations par doubles décompositions salines. — Partant de ces principes, Ostwald admet que c'est dans le sens de la formation de l'électrolyte le moins ionisé que se font les réactions entre électrolytes. « Deux « sels neutres, dit-il (**), n'exercent le plus souvent au« cune action l'un sur l'autre; car les nouveaux sels « résultant de leur double décomposition sont tous forte« ment dissociés aussi bien que les deux sels neutres pri« mitifs, et il en résulte que les ions restent sensiblement « dans le même état qu'auparavant.

« ... Au contraire, il se produira une réaction si, avec « les ions en présence, il peut se former un (ou plusieurs) « corps qui, dans les circonstances données, est pratique« ment peu ou point dissocié. C'est qu'alors, dans l'équa« tion $ab = kc$, la constante k qui lui est propre a une « faible valeur; par suite, les concentrations a et b des « ions doivent diminuer fortement, tandis que c, concen« tration de la partie non dissociée, croît corrélativement, « jusqu'à ce que l'égalité soit satisfaite.

« La réaction qui se produit consiste donc en ce fait « que les ions, dont l'électrolyte possède une constante k « de faible valeur, disparaissent plus ou moins complè« tement du système, pour faire place à la combinaison « non dissociée de ces ions. »

De là résultent, d'après Ostwald, la neutralisation des

(*) *Loc. cit.* (p. 51).
(**) *Ibidem*, p. 60.

acides forts par les bases fortes donnant lieu à la formation d'eau extrêmement peu dissociée, le déplacement de l'acide faible d'un sel par un acide fort, parce que le sel d'un acide faible est encore très dissocié, tandis que l'acide faible libre l'est très peu, la tendance à la formation de corps insolubles, parce que la concentration des ions des corps insolubles est forcément très faible, etc.

CHAPITRE V.

OBJECTIONS A LA THÉORIE ÉLECTROLYTIQUE.

La théorie électrolytique explique les phénomènes de doubles décompositions salines avec une grande simplicité, évidemment très séduisante, en raison de l'heureuse synthèse qu'elle permet de faire dans les domaines si variés des pressions osmotiques, de la cryoscopie, des tensions de vapeur et des conductibilités électriques. Mais les nombreuses études suscitées dans ces dernières années par les conceptions d'Arrhénius ont révélé, comme nous allons le voir, de si nombreuses discordances entre les faits observés et la théorie électrolytique, que l'on ne peut plus, semble-t-il, considérer celle-ci que comme l'expression d'une loi physique idéale, reposant sur des bases trop fragiles pour étayer sur elle les principes de l'analyse chimique.

Après donc avoir exposé aussi impartialement que possible la théorie électrolytique des doubles décompositions salines, nous allons maintenant la discuter, d'abord à un point de vue théorique, en montrant que, pour nombre de faits incontestables, les explications de notre théorie calorimétrique sont équivalentes à celles de la théorie électrolytique, et que, pour les phénomènes

d'hydrolyse, les déductions de celle-ci sont même en contradiction avec le sens des réactions ; en second lieu, à un point de vue expérimental, en faisant ressortir que, sur le terrain même où s'est placé Arrhénius, il y a de nombreuses discordances entre les faits et la théorie de l'ionisation. Nous terminerons cet examen critique en indiquant comment les conceptions récentes sur l'état de polymérisation des solvants et des corps dissous peuvent rendre compte des anomalies qui nécessitent l'emploi des coefficients *i* pour les solutions salines.

I. — OBJECTIONS D'ORDRE THÉORIQUE.

Propriétés additives, vitesse des réactions, etc. — Nous ferons tout d'abord observer que, pour les propriétés additives des solutions salines, tous les raisonnements basés sur l'ionisation des électrolytes peuvent être repris textuellement en se fondant sur l'hydrolyse des sels en acide et base libres : il suffit, en effet, d'admettre la dissociation du corps dissous en deux parties quelconques, l'acide et la base aussi bien que les ions, douées chacune de propriétés spécifiques, pour aboutir aux mêmes conclusions.

En ce qui concerne la concordance entre la vitesse des réactions et la conductibilité des électrolytes qui les produisent, elle peut tenir, à notre avis, à une cause beaucoup plus générale que la dissociation électrolytique. Cette concordance s'explique, en effet, tout aussi bien en admettant que la vitesse de réaction considérée par Ostwald — l'inversion du sucre de canne par les acides — est exprimée par une équation de la même forme pour tous les acides. La vitesse de cette réaction, qui appartient à la catégorie des systèmes homogènes à réaction illimitée, doit obéir à une loi semblable à celle que nous avons vue pour les réactions irréversibles du

même genre (chap. II, § II) :

$$\log\left(1 - \frac{y}{p}\right) = -kt,$$

en appelant p la quantité de sucre initial, y la quantité transformée au bout du temps t, et k une fonction de la température, dépendant de l'énergie de l'acide employé.

C'est, en effet, cette loi que vérifient les mesures effectuées, en 1850, par Wilhelmy sur l'inversion du sucre de canne par les acides (*).

Or, à température constante et pour un même acide, k est fonction seulement de la concentration de l'acide ou d'une propriété, fonction elle-même de cette concentration, telle que le degré d'hydrolyse, la chaleur de dilution, la dissociation électrolytique, etc. Si donc l'on pose $k = f(x)$, x étant l'une de ces propriétés prise comme variable indépendante, on voit que la comparaison faite par Ostwald entre les énergies des différents acides dans l'inversion du sucre (Voir p. 271) revient à comparer entre elles les valeurs de t correspondant à $y = \frac{p}{2}$, c'est-à-dire

$$t = -\frac{\log\left(1 - \frac{p}{2}\right)}{k} = \frac{A}{f(x)},$$

A étant une constante qui a la même valeur, quel que soit l'acide. Si la propriété x, prise comme variable indépendante, est liée à la concentration de l'acide par la même loi pour tous les acides étudiés, ce qui n'a rien d'invraisemblable, on voit donc que l'on doit trouver forcément une concordance parfaite entre les résultats de l'expérience et ceux du calcul.

De même, il est naturel que l'étude des équilibres entre un électrolyte et ses ions et entre deux électro-

(*) W. Ostwald, *Abrégé de Chimie générale*, p. 335 de la trad. française.

lytes (Voir p. 272) ait donné des concordances excellentes entre les résultats observés et le calcul, puisqu'il s'agit là de phénomènes évidemment réversibles, dont l'état d'équilibre dépend exclusivement de la concentration des corps dissous en présence.

En ce qui concerne la diminution de l'activité d'un acide par un sel de cet acide (addition à un électrolyte d'un ion de cet électrolyte, p. 273), qui joue un rôle capital dans plusieurs méthodes importantes d'analyse minérale, elle s'explique très simplement par des phénomènes d'hydrolyse. Nous aurons plus tard l'occasion de le montrer en détail dans le chapitre suivant, à propos de l'une de ces méthodes (précipitation des métaux de la famille du fer par H^2S en liqueur acétique). Dans l'exemple choisi par Arrhénius pour ses vérifications (action retardatrice de AzH^4Cl dans la saponification de l'éther acétique par AzH^3), cette action se conçoit facilement, en se rappelant que AzH^4Cl est légèrement hydrolysé en AzH^3 et Cl (Voir p. 214) : l'addition de proportions croissantes d'AzH^4Cl au système ammoniaque + éther acétique fait donc croître la concentration d'HCl libre proportionnellement à cette addition, sans faire varier notablement celle d'AzH^3 libre; et comme l'on sait, d'après les travaux de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, que la quantité d'éther produite dans l'action d'un acide sur un alcool est proportionnelle à la quantité d'acide pour une même quantité d'alcool (Voir p. 229), on conçoit que l'on puisse retarder la saponification de l'éther acétique à peu près proportionnellement à la quantité d'AzH^4Cl introduit.

Quant à la classification des acides et des bases, celle qu'Ostwald déduit de leur degré d'ionisation revient exactement à celle que nous avons établie d'après les chaleurs respectives de neutralisation. Les anomalies que présentent certains sels s'expliquent aussi bien dans une

théorie que dans l'autre : nous dirons, par exemple, que HgO fonctionne comme une base forte et déplace le potassium de ses combinaisons halogénées par suite de la chaleur de neutralisation avec les halogènes, plus grande avec HgO qu'avec KOH ; la théorie électrolytique expliquera ce déplacement anormal en disant que la réaction se produit parce qu'il en résulte des sels de mercure extrêmement peu ionisés.

Enfin, l'égalité de force des acides à l'état de dilution infinie, déduite par Ostwald de l'ionisation complète dans cet état, résulte, dans notre théorie calorimétrique, de ce fait que, à l'état de dilution infinie, tous les sels doivent être entièrement hydrolysés, et leurs acides mis intégralement en liberté.

La loi de thermoneutralité. — La loi de thermoneutralité de Hess, qui a été invoquée comme un argument décisif en faveur de la théorie électrolytique, peut également, à notre avis, trouver une explication dans deux causes extrêmement générales.

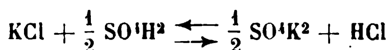
1° La première, c'est que toute réaction réversible doit donner lieu à des dégagements thermiques faibles : la théorie et l'expérience sont d'accord pour le démontrer. Nous avons vu, en effet (chap. II, § II), que des deux principes de la thermodynamique on peut déduire que la chaleur Q dégagée par une réaction quelconque, effectuée à la température absolue T, est la somme de deux termes : l'un, la chaleur compensée $T(S_A - S_B)$, correspondant à la variation de l'entropie S dans l'état initial et l'état final (terme qui peut être positif ou négatif) ; l'autre, la chaleur non compensée TP, terme toujours positif et qui représente la fraction de la chaleur de réaction susceptible d'être transformée en travail mécanique :

$$Q = T(S_A - S_B) + TP.$$

Dans les réactions réversibles (système en équilibre), le terme TP est nul, puisque toute modification virtuelle dans un système en équilibre ne peut produire aucune chaleur non compensée, — sans quoi, le système serait hors d'équilibre et tendrait à se rapprocher du système donnant un terme TP nul ; dans les doubles décompositions salines, qui sont des réactions d'équilibre, on a donc :

$$Q = T(S_A - S_B).$$

Or, l'expérience montre que dans les réactions, même les plus énergiques, la chaleur compensée se réduit à quelques centièmes de la chaleur totale dégagée, dans tous les cas où l'on a pu évaluer séparément la chaleur compensée et la chaleur non compensée : combustion de l'oxyde de carbone, réactions employées dans les piles électriques. Comme la chaleur de saturation des acides par les bases les plus fortes ne dépasse pas une quinzaine de calories, on conçoit donc que la chaleur dégagée dans une double décomposition saline telle que

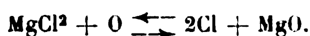


$$KCl + \frac{1}{2} SO^4H^2 \rightleftarrows \frac{1}{2} SO^4K^2 + HCl$$

ne représente qu'une fraction assez faible des 15 calories ; en fait elle est encore de 2 calories, soit un peu plus du dixième de la chaleur de saturation de la potasse par un acide fort ($13^{cal},7$ avec HCl, $15^{cal},7$ avec $\frac{1}{2}$ SO^4H^2).

On peut vérifier les mêmes conclusions sur des réactions réversibles où l'ionisation ne joue certainement aucun rôle. Prenons, par exemple, l'action à haute température de l'oxygène sur les chlorures métalliques anhydres et, réciproquement, du chlore sur les oxydes. Ces réactions ne sont généralement pas réversibles, mais cependant il existe un cas bien connu où l'on peut à volonté

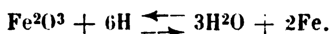
décomposer un chlorure métallique par un courant d'oxygène, et l'oxyde du même métal par un courant de chlore; c'est la réaction utilisée dans la préparation du chlore par le procédé Weldon-Péchiney :



$$MgCl^2 + O \rightleftarrows 2Cl + MgO.$$

Si le raisonnement précédent est exact, les chaleurs de combustion du magnésium dans le chlore et l'oxygène doivent différer très peu, de façon que cette réaction dégage peu de chaleur; c'est bien ce que l'expérience vérifie : Mg + O dégage $143^{cal},4$, et Mg + Cl^2, $151^{cal},2$; la différence $7^{cal},8$, qui représente le dégagement thermique de la réaction précitée, est même proportionnellement beaucoup moins grande que la différence entre les chaleurs de saturation de la potasse par l'acide chlorhydrique et par l'acide sulfurique.

Il en est exactement de même pour la réaction, réversible à la température rouge :



$$Fe^2O^3 + 6H \rightleftarrows 3H^2O + 2Fe.$$

$Fe^2 + O^3$ dégage en effet $65^{cal},2 \times 3$, et 6H + 3O, $58^{cal},1 \times 3$; la différence ne dépasse guère le dixième de la chaleur de combustion du fer dans l'oxygène. En prenant une à une toutes les réactions réversibles connues, on arriverait de même à cette conclusion que, dans ces réactions, les chaleurs de combinaison des deux systèmes opposés sont peu différentes, c'est-à-dire à la même loi, en somme, que celle de la thermoneutralité des sels.

2° La deuxième raison de cette loi peut être tirée d'une règle empirique très générale, bien connue en chimie organique, où elle a été établie par de nombreux exemples, à savoir que la substitution d'un radical à un autre vis-à-vis de corps doués de propriétés analogues dégage la même quantité de chaleur.

Les composés minéraux s'y conforment également, et l'on peut en citer des cas innombrables. C'est ainsi que la substitution de HCl à $\frac{1}{2}$ SO^4H^2 absorbe $2^{cal},1$ vis-à-vis de la soude et $2^{cal},05$ vis-à-vis de l'ammoniaque, c'est-à-dire le même chiffre, bien que les chaleurs de saturation diffèrent de plus de 1 caloric :

	HCl	$\frac{1}{2}$ SO^4H^2
NaOH dissous	$13^c,7$	$15^c,85$
AzH^3 »	12 ,45	14 ,5

Ce seul fait suffit à expliquer que l'action du sulfate d'ammoniaque sur NaCl ne dégage aucune chaleur, même si la réaction est complète, parce que la somme algébrique des chaleurs de formation de deux systèmes opposés doit être forcément nulle. On pourrait multiplier aisément ces exemples tirés de doubles décompositions salines ; mais il nous paraît plus intéressant de montrer qu'il en est de même pour des réactions entre sels anhydres fondus, ayant des chaleurs de formation très différentes.

Prenons, par exemple, les chlorures, bromures, chlorates et azotates de potassium, sodium et ammonium (acides monobasiques forts, opposés à des métaux analogues), et calculons d'après les chaleurs de formation des sels à l'état solide, en partant des éléments, quelles seront les chaleurs dégagées par la substitution de Br, $(Cl + O^3)$ ou $(Az + O^3)$ à Cl.

ÉLÉMENT ou groupe d'éléments	CHALEUR DE COMBINAISON DU MÉTAL avec les éléments de la colonne 1 (sel anhydre)			CHALEUR DÉGAGÉE par la substitution du groupe de la colonne 1 à Cl dans le sel anhydre		
	K	Na	Am	K	Na	Am
Cl	$105^c,7$	$97^c,9$	$76^c,8$	»	»	»
Br	99 ,3	89 ,8	70 ,1	— 6,4	— 8,1	— 6,7
$Cl + O^3$.	93 ,8	84 ,8	»	— 11,9	— 13,1	»
$Az + O^3$.	119 ,0	110 ,7	88 ,6	+ 13,3	+ 12,8	+ 11,8

On voit d'après ce tableau que la substitution des éléments ou groupes monovalents d'éléments à un élément monovalent, vis-à-vis des métaux alcalins, dégage presque exactement la même quantité de chaleur ; les écarts n'atteignent même pas 2 p. 100 de la chaleur totale de combinaison, en sorte que, si l'on considère les actions mutuelles de deux sels quelconques du tableau précédent, le dégagement thermique sera tout aussi faible relativement que dans les doubles décompositions de sels en solution aqueuse, bien qu'il s'agisse là de sels dont la chaleur de formation varie dans des limites très étendues (de 70^{cal},1 à 119 calories).

On ne peut d'ailleurs pas invoquer là d'ionisation proprement dite, puisque ces faits sont absolument indépendants de la conductibilité électrique et se vérifient de la même manière dans les séries homologues organiques de corps non électrolytes.

Discordance entre les phénomènes d'hydrolyse et les déductions de la théorie électrolytique. — L'un des phénomènes qui contredisent le plus nettement à la théorie électrolytique est l'hydrolyse des sels en solutions aqueuses. Dans l'hydrolyse du chlorure ferrique :



$$Fe^2Cl^6 + 6H^2O \rightleftarrows Fe^2(OH)^6 + 6HCl,$$

la théorie électrolytique exige la dissociation de H^2O en ses ions H et OH pour produire l'hydrate ferrique et l'acide chlorhydrique. Or le second système est beaucoup plus riche en ions libres que le premier, puisque dans la théorie électrolytique HCl est presque totalement ionisé, que Fe^2Cl^6 l'est beaucoup moins que HCl (dans le rapport de 3 à 5 environ) et que H^2O et $Fe^2(OH)^6$ ne le sont pas du tout. Ce n'est donc pas dans le sens du système le moins ionisé que la réaction tend à se produire, mais au contraire dans le sens du système le plus ionisé, c'est-

à-dire en sens inverse de la règle donnée par Ostwald pour prévoir les doubles décompositions salines ; et, en fait, l'hydrolyse de Fe^2Cl^6 et de la plupart des sels *absorbe de la chaleur*, tandis que la règle formulée par Ostwald a pour base la tendance à la formation de l'eau avec dégagement de $13^{cal},5$.

Dans ses *Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, Ostwald tente néanmoins de rattacher les phénomènes d'hydrolyse à la dissociation électrolytique ; voici comment il y arrive (*) :

« L'eau, dit Ostwald, est un corps extrêmement peu « dissocié ; cependant elle contient une certaine quantité « d'ions libres H et OH qu'on peut évaluer d'après des « recherches récentes à 1 molécule d'ions dissociés dans « 10 millions de litres environ.

« Il en résulte que dans la neutralisation des acides et « des bases, il doit rester en réalité autant d'ions H et OH « dissociés qu'il y en a de libres habituellement dans « l'eau, ce résidu étant extrêmement faible et négli- « geable dans la plupart des cas. Cependant il peut « se présenter des cas où ce faible résidu d'ions H « et OH libres exerce une influence mesurable, et ces « conditions sont réalisées lorsque l'acide ou la base, ou « encore tous les deux, sont très peu dissociés, c'est- « à-dire très faibles. La présence de l'ion H dans la solu- « tion d'un sel neutre doit alors donner, d'après les lois « de l'équilibre chimique, une certaine quantité d'acide « du sel non dissocié, en se combinant avec les anions « libres du sel, d'après l'équation $ab = kc$. Si k a une « forte valeur, comme dans les acides forts, alors c est « très petit, parce que b (concentration de l'ion H) est « lui-même très petit. Mais, si la valeur de k est faible, « alors c (concentration de la partie non dissociée de

(*) Pages 64-65 de la 3e édition allemande.

« l'acide) croît dans une proportion égale, et, si *k* se « rapproche comme ordre de grandeur de la constante de « dissociation de l'eau, alors *c* devient appréciable, et l'on « peut reconnaître dans la solution d'un sel neutre d'un « semblable acide la présence de celui-ci à l'état non « dissocié. Le cyanure de potassium en donne un « exemple : l'acide cyanhydrique a une constante de « dissociation extrêmement faible, aussi une solution « aqueuse de KCy contient-elle une quantité appréciable « de HCy. non dissocié reconnaissable à son odeur. »

L'explication d'Ostwald est admissible pour les sels d'acides extrêmement faibles, mais elle est inapplicable aux sels d'acides forts comme Fe^2Cl^6 et d'une façon générale à la plupart des phénomènes d'hydrolyse.

Il n'est pas inutile de faire remarquer ici que dans bien des cas les explications tirées de l'ionisation des sels sont exactement la réciproque de celles qu'on peut déduire de l'hydrolyse, parce que les deux phénomènes sont précisément inverses l'un de l'autre.

Ce sont en effet les sels les moins décomposés par l'eau en acide et base libres (NaCl, SO^4K^2, etc.) — c'est-à-dire à chaleur de dilution nulle — qui sont, d'après la théorie électrolytique, le plus fortement ionisés, ce qui se traduit par une très grande conductibilité électrique moléculaire.

Inversement, les sels le plus faiblement ionisés d'après la théorie électrolytique, c'est-à-dire à faible conductibilité électrique, sont ceux qui sont le plus décomposés par l'eau en acide et base libres, c'est-à-dire ceux dont la chaleur de dilution est le plus considérable; tels sont le borate d'ammoniaque, le chlorure et l'acétate ferriques, et d'une façon générale les sels formés de bases et d'acides faibles.

Il est d'ailleurs conforme à la théorie électrolytique qu'il en soit ainsi : les acides et bases faibles étant beau-

coup moins ionisés que les sels neutres qu'ils forment, plus un sel neutre de ces acides et bases sera décomposé par l'eau en acide et base libres, moins il donnera d'ions libres : *l'hydrolyse et l'ionisation sont donc complémentaires l'une de l'autre* pour les sels d'acides et bases faibles, et c'est pour cela que le tableau de classification des acides et bases par ordre de force est le même, que l'on se fonde sur les chaleurs de neutralisation ou sur le degré d'ionisation.

Il en résulte également que l'on peut souvent transposer sans difficulté une explication basée sur les phénomènes d'hydrolyse en explication fondée sur la théorie électrolytique, et réciproquement, comme nous le verrons par la suite.

II. — OBJECTIONS D'ORDRE EXPÉRIMENTAL.

A l'époque où Arrhénius a proposé sa théorie électrolytique des solutions salines, on n'avait encore étudié, au point de vue des pressions osmotiques, de la cryoscopie, de la tonométrie et de la conductibilité électrique, que des solutions aqueuses généralement très diluées, et les discordances entre quelques résultats obtenus et les conceptions d'Arrhénius étaient assez peu nombreuses pour pouvoir les négliger en face de la magnifique synthèse que permettaient de faire la loi de Van't Hoff et la théorie des ions entre des phénomènes en apparence si distincts les uns des autres.

En fait, les nombreux travaux suscités par les publications d'Arrhénius ont tous été dirigés au début en vue de confirmer sa théorie ; notamment, les solutions concentrées ou faites avec des solvants autres que l'eau furent longtemps laissées de côté. C'est ainsi que l'on admit peu à peu, surtout en Allemagne, grâce à l'autorité des illustres promoteurs de la théorie électrolytique, que les solutions

aqueuses des sels sont seules douées de conductibilité électrique, et que les corps qu'elles contiennent y possèdent des poids moléculaires anormaux, tandis que, en solution non aqueuse, les corps dissous ont des poids moléculaires normaux et conséquemment ne conduisent pas l'électricité. C'est ainsi que, dans son *Grundriss der allgemeinen Chemie*, Ostwald formule cette règle : « Toutes les fois « qu'un corps dissous s'écarte des lois des solutions dans « un sens tel que sa pression osmotique (ou le change- « ment de ses points de congélation ou d'ébullition qui « lui est proportionnel) est plus grande que celle qui cor- « respond à son poids moléculaire, ce corps dissous est doué « de conductibilité électrique — et réciproquement (*). »

Or des travaux de plus en plus nombreux ont montré dans ces dernières années que non seulement la conductibilité électrique existe en solution non aqueuse, mais encore que la conductibilité moléculaire des électrolytes qui, — d'après la théorie de la dissociation électrolytique — devrait toujours augmenter avec la dilution, suit fréquemment une loi inverse, même en solution aqueuse. Nous résumerons ces travaux, en examinant d'abord les électrolytes non aqueux, puis les solutions aqueuses, d'après le remarquable mémoire publié en 1901 par le Prof. Louis Kahlenberg, de l'Université de Wisconsin (**), qui a soumis la théorie électrolytique à une série considérable de vérifications faites avec un soin méticuleux, et aboutissant à l'abandon de cette théorie.

Électrolytes non aqueux et réactions entre solutions non électrolytes. — On a constaté qu'il existe un grand nombre de solvants, autres que l'eau, donnant des solutions douées

(*) Éd. de 1899, p. 390 et 391.

(**) L. Kahlenberg, *The Theory of electrolytic dissociation as viewed in the light of facts recently ascertained* (*Bulletin of the University of Wisconsin*, Feb. 1901). Ce mémoire a été reproduit dans *Physical Chemistry*, t. V, 1901.

d'une forte conductibilité électrique avec des corps qui, cependant, y conservent leur poids moléculaire normal et n'y sont point par suite dissociés. C'est ainsi que l'azotate d'argent a un poids moléculaire normal dans la pyridine et le benzonitrile, et cependant les solutions conduisent bien l'électricité (Werner); il en est de même des solutions dans l'acétone des sels suivants : CdI^2, LiCl, NaI, $HgCl^2$ et AzH^4CyS (Dutoit et Friedrich), des solutions dans l'uréthane de AzO^3Ag, $CdCl^2$ et $HgCl^2$ (N. Castoro et L. Kahlenberg) et des solutions dans la pyridine des acides succinique, salicylique et tartrique (Jones et L. Kahlenberg).

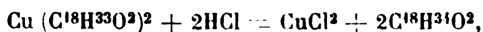
Un grand nombre de sels métalliques donnent avec l'anhydride sulfureux liquide des solutions conduisant bien l'électricité, tout en possédant dans ce solvant des poids moléculaires anormalement élevés (Walden); de même avec AzH^3 liquide (Franklin et Krause).

On peut citer ensuite nombre d'anomalies en sens contraire des prévisions de la théorie électrolytique : conductibilités *diminuant* avec l'*accroissement* de dilution (NaI et NaBr dans le benzonitrile, d'après Euler, AzO^3Ag dans la pipéridine, d'après Lincoln); conductibilités augmentant d'abord, puis décroissant ensuite avec la dilution (Fe^2Cl^6 dans la paraldéhyde, d'après Kahlenberg et Lincoln); poids moléculaires anormalement bas sans que pour cela la solution soit conductrice de l'électricité (solution de diphénylamine dans le méthylcyanide, d'après L. Kahlenberg), etc.

Enfin L. Kahlenberg a recherché si, contrairement à la théorie électrolytique, des solutions salines non aqueuses et non conductrices de l'électricité ne sont pas susceptibles de donner lieu à des doubles décompositions instantanées (*). Il a pris dans ce but la solution dans le

(*) L. Kahlenberg, *Physical Chemistry*, janvier 1902.

benzène de l'oléate de cuivre, dénuée de conductibilité électrique comme le benzène, et ne dénotant par la cryoscopie aucune dissociation de la molécule (les mesures cryoscopiques montrent même que l'oléate de cuivre est polymérisé). Après avoir constaté qu'une solution de gaz HCl sec dans le benzène sec n'est pas plus conductrice que le benzène, et n'attaque ni les carbonates alcalino-terreux secs, ni les métaux (à l'exception du zinc), L. Kahlenberg a fait passer un courant d'HCl sec dans une solution benzénique d'oléate de cuivre, et obtenu ainsi *instantanément* un précipité de chlorure cuivrique, sans que la conductibilité soit modifiée au moment de la précipitation. Cependant la réaction ne peut être représentée que par l'équation :



$$Cu(C^{18}H^{33}O^2)^2 + 2HCl = CuCl^2 + 2C^{18}H^{34}O^2,$$

réaction analogue à celle d'HCl sur l'azotate d'argent aqueux, et cependant on ne peut pas soutenir que les ions Cl et Cu préexistent dans la solution, puisque celle-ci n'est pas conductrice.

On obtient les mêmes résultats en substituant à HCl dans cette expérience soit $SnCl^4$, soit $AsCl^3$, PCl^3 ou $SiCl^4$. Comme dans les doubles décompositions salines, la solubilité du précipité obtenu est diminuée par un excès du précipitant (Voir plus loin, chap. VI, § I).

Il est donc établi par ces expériences que l'on peut obtenir des réactions chimiques instantanées dans des solutions parfaitement isolantes, tout aussi bien que dans des solutions appartenant à la catégorie des électrolytes.

Expériences de L. Kahlenberg sur les solutions salines aqueuses. — L'ensemble des faits précédents montre nettement que la théorie de la dissociation électrolytique n'est pas applicable aux solutions non aqueuses. Mais les concordances signalées par Arrhénius et Ostwald pour

les solutions des sels métalliques dans l'eau resteraient encore une preuve solide en faveur de la théorie, si les expériences entreprises par L. Kahlenberg sur les solutions aqueuses n'étaient pas venues apporter dans le débat un véritable faisceau de discordances, intéressant d'autant plus le domaine de la chimie analytique que les solutions assez concentrées étudiées par Kahlenberg se rapprochent mieux des conditions habituelles de l'analyse que les solutions presque toujours très diluées invoquées à l'appui de la théorie des ions.

Il convient donc d'examiner avec quelque détail les expériences de Kahlenberg faisant l'objet du mémoire précité de 1901.

Dans les expériences invoquées par Arrhénius, le procédé de comparaison entre la dissociation déduite de la conductibilité électrique et celle calculée d'après les mesures cryoscopiques ou ébullioscopiques porte en lui-même une très grande cause d'incertitude par ce fait que les conductibilités électriques ont généralement été mesurées à la température du laboratoire, tandis que les mesures cryoscopiques ont été faites au-dessous de 0°, et les ébullioscopiques au-dessus de 100°.

Pour échapper à cette cause d'erreur ou tout au moins la rendre négligeable, L. Kahlenberg a mesuré les conductibilités électriques à 0°, pour les comparer aux données de la cryoscopie, et vers 100° pour les comparer aux mesures ébullioscopiques ; dans ces conditions, les poids moléculaires déduits des mesures cryoscopiques ou ébullioscopiques peuvent être rationnellement comparés aux conductibilités électriques obtenues à des températures correspondantes.

Les expériences, poursuivies avec toutes les précautions nécessaires pour éviter les causes de perturbation dues aux impuretés des réactifs ou aux variations de température, ont porté sur un grand nombre de sels typiques

usuels en solutions de titre variant depuis de très faibles jusqu'à de très fortes concentrations (1 à 4 équivalents par litre).

Le tableau suivant indique les sels essayés dans chaque catégorie de mesures (*) :

	CHLORURES	BROMURES et iodures	AZOTATES	CHLORATES	SULFATES
Conductibilité à 0° (19 sels)	Na, K, Ba	KI	Na, K, Ba, Sr, Ag	K	K, Mg, Mn Zn, Fe, Ni Co, Cd, Cu
Conductibilité à 95° (18 sels)	Na, K, Mg Ba, Hg	KBr KI	K, Ag	K	Mg, Zn, Mn Fe, Ni, Co Cd, Cu
Mesures cryoscopiques (9 sels)	Na	»	»	»	Mg, Zn, Mn Fe, Co, Ni Cd, Cu
Mesures ébullioscopiques (18 sels)	Na, K, Mg Ba, Hg	KBr KI	K, Ag	K	Mg, Zn, Mn Fe, Ni, Co Cd, Cu

D'une façon générale les résultats obtenus se groupent autour d'un très petit nombre de types, et il suffit d'en indiquer quelques-uns pour se rendre compte de l'ensemble.

1° *Conductibilités électriques*. — Les graphiques suivants, dressés par L. Kahlenberg en portant en abscisses les conductibilités par équivalents Λ_V, en ohms réciproques, et en ordonnées la racine cubique du volume correspondant, en litres, contenant 1 équivalent-grammes, permettent de se rendre compte de l'allure du phénomène pour quatre

(*) Les conductibilités électriques ne peuvent être mesurées exactement à 100°, parce que les bulles de vapeur qui se dégagent à cette température sur les électrodes modifient les résistances et entraînent des erreurs ; c'est pourquoi elles ont été faites à 95° seulement. Pour les mesures cryoscopiques, un grand nombre de mesures ayant été faites par d'autres auteurs, on a pu réduire le nombre des sels essayés.

sels pris comme types : NaCl, $BaCl^2$, AzO^3Ag et SO^4Mg.

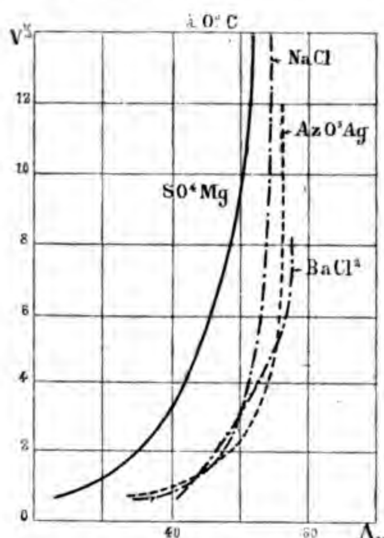


Fig. 3. — Conductibilités électriques à 0°.

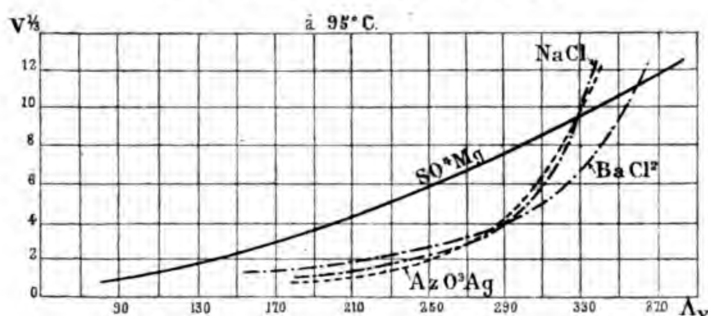


Fig. 4. — Conductibilités électriques à 95°.

L'allure est la même pour les chlorures et les azotates ; les sulfates donnent une courbe plus aplatie, surtout à 95°, où elle se confond presque avec une droite. KCl et KI donnent des courbes presque identiques et de même allure que NaCl.

Il n'y a là aucune discordance par rapport à la théorie d'Arrhénius; d'une façon générale les conductibilités moléculaires augmentent régulièrement avec la dilution et tendent vers une limite bien marquée, surtout à 0°.

2° *Mesures cryoscopiques.* — On peut grouper les sels en trois catégories d'après les résultats obtenus : les sels dont le poids moléculaire ne varie pas sensiblement avec la concentration (type NaCl); ceux dont le poids moléculaire augmente régulièrement avec la concentration (type SO^4Mg auquel se rattache SO^4Fe); enfin ceux dont le poids moléculaire présente un maximum très net pour une concentration déterminée (type SO^4Mn auquel se rattachent les sulfates de Zn, Co, Ni, Cd et Cu). Nous donnons ci-après les chiffres obtenus pour chacun de ces trois types :

Chlorure de sodium : NaCl = 58,5.

Poids de sel anhydre dans 100 gr. d'eau	Abaissement du point de congélation	Poids moléculaire correspondant
1gr,196	0,693	32,6
2 ,551	1,512	31,9
2 ,971	1,750	32,1
3 ,927	2,300	32,3
4 ,915	2,866	32,4
5 ,742	3,395	31,7

Sulfate de magnésie : SO^4Mg = 120,4.

0gr,699	0,154	85,8
1 ,517	0,314	91,3
2 ,551	0,480	100,4
5 ,995	1,006	112,6
6 ,962	1,165	112,9
9 ,247	1,527	114,5

Sulfate de manganèse : SO^4Mn = 151,1.

1gr,941	0,293	125,2
2 ,502	0,361	131,0
5 ,121	0,687	140,9
10 ,843	1,399	146,5
18 ,572	2,591	135,5

Pour le chlorure de sodium, en voit que, entre les limites de concentration étudiées (0,2 à 1,0 normal environ), le poids moléculaire reste sensiblement constant ; il est de 32,6 pour 0,2 normal, ce qui correspond à une dissociation de 79,4 p. 100, et de 31,7 pour la solution à peu près normale, ce qui correspond à une dissociation de 84,0 p. 100. D'après les conductibilités électriques observées, le degré de dissociation, calculé d'après la formule habituelle $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$, est de 79 p. 100 pour la solution 0,2 normale, et de 70 p. 100 pour la solution normale, degrés correspondant respectivement aux poids moléculaires 32,7 et 34,4. Il y a donc à peu près concordance entre les poids moléculaires obtenus par les deux méthodes (conductibilité et cryoscopie), conformément à la théorie d'Arrhénius, mais il est à noter que, tandis que la conductibilité électrique augmente avec la dilution, les points de congélation semblent indiquer une dissociation constante, et même plutôt décroissante, à mesure que la dilution croit.

Pour le sulfate de magnésie (dont les concentrations étudiées ont oscillé entre 0,1 et 1,5 normal), la dissociation a varié corrélativement entre 40 p. 100 et 5 p. 100 par la cryoscopie, tandis que, mesurées par les conductibilités électriques, les dissociations correspondantes varient entre 44 et 22 p. 100 : il y a donc peu d'écart entre les deux méthodes à la dilution 0,1 normale ; mais la discordance s'accentue avec la concentration.

Enfin, pour le sulfate de manganèse, il y a discordance complète : tandis que sa conductibilité électrique croît régulièrement avec la dilution, accusant par cette méthode une dissociation croissante et un poids moléculaire décroissant, la cryoscopie accuse un maximum très net du poids moléculaire 146,5 correspondant à 3 p. 100 de dissociation, alors que la conductibilité électrique fournit

pour la même concentration une dissociation de 20 p. 100.

Voici pour les autres sulfates du même type les poids moléculaires maximum obtenus par la cryoscopie, ainsi que la concentration correspondante :

	Poids mol. normal	P. m. maximum	Concentration
SO^4Zn..............	161,5	173,1	13gr,675 p. 100
SO^4Cd..............	208,1	223,6	15 ,640
SO^4Co..............	155,1	171,2	9 ,657
SO^4Fe..............	152,1	158,4	8 ,980
SO^4Cu..............	159,7	175,4	9 ,243

Pour toutes ces concentrations, voisines de 10 p. 100, où les sels ne sont certainement pas dissociés dans les mesures cryoscopiques, les conductibilités électriques accusent des dissociations de 25 p. 100 environ ; l'opposition est donc absolue.

Ces discordances pour les sulfates de la série magnésienne, qui sont sensibles même aux faibles concentrations, n'avaient pas échappé à Arrhénius, qui les avait expliquées en admettant que les molécules non dissociées sont polymérisées en solution aqueuse, ce qui contrebalance l'effet de l'ionisation des molécules dissociées dans les mesures cryoscopiques, et il appuie cette hypothèse sur la variation considérable des vitesses de migration, dans l'électrolyse de SO^4Mg et SO^4Zn, suivant la concentration. Mais ce qui diminue beaucoup la valeur de cette explication, c'est que Hittorf a fait la même constatation pour d'autres sels où la concordance entre les conductibilités électriques et les mesures cryoscopiques est satisfaisante (notamment pour les chlorures et azotates alcalino-terreux et le chlorure de magnésium).

Des anomalies du même ordre ont d'ailleurs été relevées dans les mesures cryoscopiques ou tonométriques effectuées par d'autres auteurs : *minimum* d'abaissement de poids moléculaires pour $MgCl^2$, $CaCl^2$ et $BaCl^2$ entre certaines limites de concentration (John et Chambers), varia-

tions du poids moléculaire avec la dilution des acides phosphorique, sulfurique, etc., en sens inverse des prévisions de la théorie électrolytique (Dieterici), etc.

3° *Mesures ébullioscopiques.* — On peut ramener les sels étudiés à trois types : les sels dont les poids moléculaires s'abaissent quand la concentration augmente (chlorures alcalins et alcalino-terreux, bromure et iodure de potassium) ; ceux dont les poids moléculaires croissent avec la concentration ($HgCl^2$, ClO^3K, azotates alcalins) ; enfin les sels dont le poids moléculaire passe par un maximum (tous les sulfates étudiés)

Nous donnons ci-après un exemple de chaque type :

Chlorure de sodium : NaCl = 58,5

Poids de sel anhydre dans 100 gr. d'eau	Élévation du point d'ébullition	Poids moléculaire correspondant
1,140	0,197	33,4
4,167	0,744	32,4
5,525	1,002	31,9
8,254	1,553	30,0
11,011	2,157	29,5
15,911	3,304	27,8
20,521	4,495	26,4

Chlorate de potassium : ClO^3K = 122,6

3,743	0,34	57,2
8,121	0,65	66,4
12,838	1,01	66,0
17,116	1,31	67,9
23,484	1,72	70,9
29,689	2,10	76,7
35,421	2,49	73,9
42,963	2,98	74,9
48,928	3,43	74,1

Sulfate de magnésie : SO^4Mg = 120,4

Poids de sel anhydre dans 100 gr. d'eau	Élévation du point d'ébullition	Poids moléculaire correspondant
2,733	0,097	146,5
7,737	0,281	168,6
27,580	0,524	273,7
36,910	0,925	207,5
43,477	1,455	155,4
52,774	1,984	138,3
60,524	3,220	97,7
64,394	3,316	101,0
72,289	3,630	105,9

Pour la première catégorie (poids moléculaire décroissant quand la concentration augmente), il y a *opposition absolue* avec la théorie des ions, à tel point que, pour NaCl, il faudrait admettre que, au-dessus de 20 p. 100, la molécule est scindée en plus de deux ions, puisque le poids moléculaire est inférieur à la moitié du poids moléculaire normal ; et cependant la conductibilité électrique décroît régulièrement avec la concentration jusqu'à celle de 20 p. 100. Pour KCl, KBr et KI, le poids moléculaire devient aussi finalement moins de moitié du poids moléculaire normal, et pour $MgCl^2$ et $BaCl^2$, moins du tiers.

La seconde catégorie (poids moléculaire croissant avec la concentration) est la seule qui cadre avec la théorie électrolytique ; la concordance, qui est très satisfaisante pour les azotates de potassium et d'argent, l'est d'ailleurs beaucoup moins avec ClO^3K (pour la concentration donnant un poids moléculaire de 66, la dissociation est de 86 p. 100 par ébullioscopie, et de 70 p. 100 seulement par conductibilité électrique).

Enfin, pour la troisième catégorie (à poids moléculaire maximum), les résultats sont, comme pour la cryoscopie des sulfates, en complet désaccord avec les résultats de la conductibilité électrique, qui croît régulièrement avec la dilution. Si l'on compare les tableaux des mesures

cryoscopiques et ébullioscopiques, on est frappé de ce fait que, à concentration égale, *les mesures ébullioscopiques donnent des poids moléculaires beaucoup plus forts que les mesures cryoscopiques;* si l'on admet que les molécules soient polymérisées, il en résulte que la polymérisation est plus grande aux points d'ébullition qu'aux points de congélation — ce qui parait bien improbable, comme le fait justement remarquer L. Kahlenberg.

La conclusion très motivée que L. Kahlenberg tire de ces nombreuses expériences est que « les difficultés que « rencontre la théorie de la dissociation électrolytique « pour expliquer les phénomènes que présentent les solu- « tions aqueuses sont réellement insurmontables ».

Transport des électrolytes dissous: expériences de Chassy. — Il nous reste enfin à dire quelques mots des études sur le transport des électrolytes, faites en 1890 par M. Chassy aux laboratoires de la Sorbonne, qui, bien qu'entreprises dans le domaine électrolytique, c'est-à-dire le plus favorable à cette théorie, paraissent également devoir faire rejeter l'hypothèse d'ions électriques *préexistant à l'état libre* dans les solutions salines aqueuses.

On sait que, lorsqu'on soumet un sel à l'électrolyse, il se produit deux phénomènes en apparence distincts dans l'électrolyte : d'une part, les ions de l'électrolyte sont mis en liberté sur les électrodes, et, d'autre part, la concentration de l'électrolyte dans les différentes régions du bain s'est modifiée : il semble qu'il y ait eu un *transport* des molécules salines non décomposées vers l'une des deux électrodes.

Hittorf, qui a étudié le premier, en 1853, ces phénomènes de transport d'une façon précise, les a expliqués en admettant que les ions libres seuls se meuvent dans l'électrolyte, les ions positifs vers l'électrode —, les ions

négatifs vers l'électrode +, ce cheminement se faisant avec des *vitesses de migration* différentes suivant les ions : ce sont les résidus d'ions qui n'ont pas eu le temps d'atteindre les électrodes qui, dans cette théorie, reconstituent des molécules physiques autrement réparties qu'au début dans le bain électrolytique (*).

L'hypothèse d'Hittorf, adoptée par les partisans de la théorie électrolytique des solutions salines, est donc en définitive basée sur la préexistence d'ions libres dans ces solutions.

Or les études faites par M. Chassy sur le transport des électrolytes, non plus seulement avec un seul sel en solution, mais avec des mélanges de plusieurs sels, conduisent à des résultats très différents. En reprenant les données des expériences de M. Chassy, M. Ponsot (*Comptes Rendus* du 25 janvier 1904) a en effet déduit les deux lois suivantes :

1° « Dans l'électrolyse d'un mélange de sels du même acide dont l'un est électrolysé, le nombre total de molécules transportées ne dépend que de la nature et de la concentration du sel électrolysé. Il est indépendant de la présence des sels non électrolysés et de leur concentration.

2° « Quand il y a deux sels électrolysés, le nombre total des molécules transportées dépend de la nature de ces sels, de leur concentration et de la fraction d'équivalent électrolysé de chacun d'eux. Il ne dépend pas des sels non électrolysés et de même acide ajoutés aux deux précédents. »

Ces résultats ne paraissent pas compatibles avec la théorie des ions, comme l'a fait justement remarquer

(*) Cette répartition permet de déduire les vitesses relatives de migration, dont Ostwald a tiré parti pour déterminer la conductibilité électrique relative, pour une concentration donnée, d'un électrolyte dont on ne peut pas déterminer directement la conductibilité-limite pour une dilution infinie.

M. Ponsot. Les expériences de M. Chassy montrent en effet que, dans un mélange de plusieurs sels, on peut en électrolyser un seul (ce que témoigne le métal déposé à l'électrode —) et constater en même temps le transport de molécules par le courant électrique, bien qu'elles n'aient pas été dissociées en ions. On peut même déduire de la première loi que le transport des molécules du sel unique électrolysé se fait à *l'état physique sans ionisation préalable*. La loi étant vraie en effet, même si le nombre des sels en solution se réduit à un, il est naturel d'admettre par raison de continuité que le transport des molécules de ce sel unique s'est effectué de la même manière que le transport des molécules des sels non électrolysés, c'est-à-dire sans avoir subi la dissociation électrolytique, ce qui est absolument contraire à l'hypothèse d'Hittorf, qui est elle-même une des conditions fondamentales de la théorie des ions.

III. — LA POLYMÉRISATION DES SOLVANTS ET DES CORPS DISSOUS.

Si les contradictions entre les faits et la théorie de l'ionisation paraissent devoir faire rejeter celle-ci, on retombe alors dans une autre difficulté, celle de ne pas expliquer la nécessité d'introduire le coefficient i dans la loi générale d'équilibre de Guldberg et Waage. Sans doute il vaudrait mieux renoncer à cette explication plutôt que de la tirer d'une hypothèse contestable; mais de récentes recherches sur l'état de polymérisation des liquides entreprises par Ramsay et Shields, et les applications qu'en a faites le professeur H. Crompton aux solutions salines, permettent dès à présent de concevoir le coefficient i comme résultant d'une action chimique entre le solvant et le corps dissous. Ces travaux jettent un jour tout nouveau sur les divergences que présentent les solu-

tions salines les unes par rapport aux autres et permettent notamment de beaucoup mieux comprendre les anomalies relevées dans les expériences de L. Kahlenberg : il nous paraît donc nécessaire d'en indiquer le principe et d'en résumer brièvement les conséquences.

Expériences de Ramsay et Shields. — C'est en cherchant à mesurer la masse moléculaire des corps à l'état liquide que Ramsay et Shields ont été amenés à formuler, en 1894, une loi qui n'est pas sans analogie avec la loi des pressions osmotiques (*).

La méthode employée par ces savants pour mesurer la masse moléculaire des liquides est basée sur la relation qui existe entre cette masse moléculaire et l'énergie superficielle du liquide donnant lieu aux phénomènes de capillarité. Si l'on considère deux fluides au contact, l'énergie superficielle se manifeste par ce fait qu'il faut dépenser un certain travail $\mathfrak{G}$ pour augmenter la surface de séparation des deux fluides d'une quantité Δs, et l'expérience montre que le rapport

$$\frac{\mathfrak{G}}{\Delta s} = \gamma$$

est une constante, à une température donnée, pour deux fluides déterminés.

Ce coefficient γ est ce qu'on appelle ordinairement la *tension superficielle* des deux fluides. Sa valeur pour un liquide et sa vapeur, par exemple, se détermine facilement au moyen d'un dispositif spécial imaginé par Ramsay et Shields, en mesurant la hauteur à laquelle le liquide s'élève dans un tube capillaire contenant la vapeur de celui-ci, et

(*) W. Ramsay, *l'Énergie de surface pour déterminer la complexité moléculaire des liquides* (Conférences faites à la Société Chimique de Paris, années 1893 à 1900, p. 27).

en utilisant la formule connue:

$$\gamma = \frac{1}{2} grh (\rho - \delta),$$

où g est l'intensité de la pesanteur, r le rayon du tube capillaire, h la hauteur d'ascension du liquide, ρ et δ les masses spécifiques du liquide et de sa vapeur à la température où l'on opère.

L'expérience montre que, dans le cas d'un liquide et de sa vapeur, γ décroît quand la température s'élève, pour s'annuler au point critique, et il en est de même de l'*énergie superficielle* γs (produit de γ par la surface de séparation s du liquide et de sa vapeur), si l'on prend s constant. Si donc l'on porte en ordonnées les températures et en abscisses la valeur de l'énergie superficielle, on obtiendra, pour un liquide déterminé, une courbe exprimant cette énergie en fonction de la température. L'expérience montre que, pour tous les liquides dont on a pu

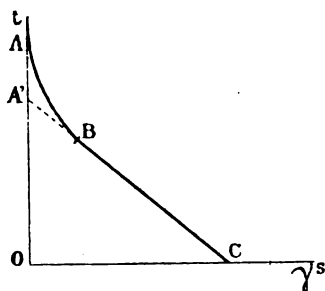


Fig. 5.

déterminer le point critique, la courbe a la forme ci-contre : de A (point critique où $\gamma s = 0$) en B (à quelques degrés au-dessous du point critique), elle présente une forme curviligne, puis elle prend la forme d'une droite BC. En faisant donc abstraction de la partie curviligne, l'éner-

gie superficielle est représentée par l'équation linéaire :

$$(1) \qquad \gamma s = k\,(t - \theta),$$

dans laquelle k est une constante, t la température variable comptée au-dessous du point critique, et θ une constante égale à AA'.

On peut se proposer de comparer entre eux différents liquides : pour cela, on peut, à l'image de ce qui se fait pour les gaz, envisager des *surfaces équimoléculaires* de ces liquides, c'est-à-dire des surfaces planes contenant le même nombre de molécules supposées réparties à égale distance les unes des autres, et comparer entre elles les équations (1) relatives à chacun de ces liquides, dans lesquelles s est une surface équimoléculaire. Si l'on désigne par v le volume de l'unité de masse d'un liquide, par M la masse de son poids moléculaire, le produit Mv représente pour tous les liquides des volumes contenant le même nombre de molécules, en supposant que les molécules soient *simples* et non *polymérisées;* les puissances $\frac{2}{3}$ de ces produits Mv représenteront alors des surfaces équimoléculaires pour chacun de ces liquides, et l'équation (1) devient ainsi :

$$(2) \qquad \gamma\,(Mv)^{\frac{2}{3}} = k\,(t - \theta),$$

équation analogue à celle des gaz parfaits :

$$p\,(Mv) = R\,(t - \tau),$$

où p représente la pression, et τ un intervalle de température analogue à l'intervalle θ.

Ramsay et Shields, en comparant entre elles les équations (2) établies pour un certain nombre de liquides à température critique connue, ont constaté que *k est une constante* dont la valeur est de 2,12 en moyenne ; voici,

en effet, les valeurs de k pour quelques liquides organiques :

Ether ordinaire........................ .... $k =$	2,1716
Formiate de méthyle........................	2,0419
Acétate d'éthyle........................	2,2256
Chlorure de carbone........................	2,1052
Benzène........................	2,1043
Chlorobenzène........................	2,0770

Dans la plupart des cas, on ne connaît pas la température critique, mais on peut alors déterminer la valeur de k en mesurant la tension superficielle à deux températures différentes, ce qui permet d'éliminer θ entre les deux équations (2) correspondantes et d'obtenir la relation :

$$(3) \qquad k = \frac{\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}} - \gamma'(Mv')^{\frac{2}{3}}}{t - t'},$$

où tous les termes sont connus, $t - t'$ étant égal à l'intervalle de température des deux expériences. Cette relation est tout à fait du même type que celle que donne la loi de Mariotte-Gay-Lussac pour les gaz parfaits :

$$(4) \qquad R = \frac{pMv - p'Mv'}{t - t'}.$$

Si donc, pour un liquide déterminé, on trouve que k diffère notablement de la valeur moyenne 2,12, c'est que, absolument comme pour les gaz dissociables, l'hypothèse d'où l'on est parti : invariabilité du *nombre* des molécules dans le poids moléculaire, quel que soit le liquide, n'était pas légitime; on doit en conclure que M a été mal choisi et qu'il faut le multiplier par un coefficient x, de telle façon que l'équation

$$(5) \qquad \gamma(xM)v^{\frac{2}{3}} = 2,12\,(t - \theta)$$

soit vérifiée, absolument comme dans les gaz dissociables (AzH^4Cl, les vapeurs d'iode, de soufre, etc.) il faut mul-

tiplier M par un certain coefficient, dans l'équation (4), pour retrouver la constante R. Dans l'espèce, le coefficient x peut être considéré comme étant le nombre de molécules simples qui s'associent ensemble pour former une molécule liquide complexe; on le calcule facilement au moyen de l'équation (5).

Ramsay et Shields ont ainsi trouvé, en déterminant γ à des températures variées, que x varie pour l'alcool de 1,64 à 20° à 1,06 à 210°, pour l'eau de 1,71 à 0° à 1,29 à 140°, etc. Comme la valeur de k est un peu incertaine, x n'est déterminé qu'à 15 p. 100 près environ pour l'eau par exemple; mais, si le degré d'association n'est pas connu avec une exactitude rigoureuse, le principe même de cette association ou *polymérisation* est mis hors de doute par la méthode de Ramsay et Shields. Leurs expériences, poursuivies sur un grand nombre de liquides, ont montré que la plupart des corps possèdent à l'état liquide la même grandeur moléculaire qu'à l'état gazeux; mais, en général, les composés contenant le groupe OH font exception à cette règle, notamment l'eau, l'alcool, l'acide acétique, etc., en sorte que l'eau, par exemple, doit être envisagée comme contenant à l'état d'équilibre des molécules simples et des molécules condensées, cet équilibre dépendant de la température, absolument comme les vapeurs de soufre et d'iode.

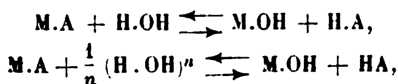
Théories de H. Crompton sur le coefficient i. — L'analogie des conclusions de Ramsay et Shields avec celles de Van't Hoff aboutissant à l'équation $\pi V = iRT$ de la loi des pressions osmotiques pour les solutions salines est frappante : le coefficient x joue dans l'équation de Ramsay et Shields le même rôle que le coefficient i dans l'équation de Van't Hoff.

Guidé par cette analogie, le professeur Holland Crompton a introduit cette notion nouvelle de la polymérisation des

liquides, qu'il a étendue également aux corps dissous, dans les démonstrations qu'avaient données Arrhénius et Van't Hoff sur la loi des pressions osmotiques et celle des abaissements des points de congélation, et il a pu ainsi démontrer d'une façon très rigoureuse que les anomalies des solutions aqueuses des sels métalliques par rapport aux solutions organiques découlent nécessairement du rapport qui existe entre l'état d'agrégation du solvant et celui du corps dissous qui varie avec la concentration : il suffit d'admettre que cet état tend à être monomoléculaire aux dilutions infinies pour expliquer et retrouver le coefficient *i* tout aussi aisément qu'avec l'hypothèse de la dissociation électrolytique (*).

La quasi-constance de la chaleur de saturation des acides A.H par les bases B.OH découle, dans la théorie de H. Crompton, de la polymérisation immédiate de l'eau H.OH résultant de cette neutralisation, et l'absence de dégagement thermique dans les réactions entre sels (thermoneutralité) tient à ce que, dans ce cas, il n'y a pas formation d'eau, par suite aucune modification dans l'état d'association du solvant.

Hypothèse de Reychler. — Dans le même ordre d'idées, le chimiste Reychler (**), partant de ce principe que l'hydrolyse est le phénomène fondamental accompagnant la solution des sels métalliques dans l'eau, admet qu'un sel MA donne une réaction réversible soit avec les molécules simples de l'eau, soit avec ses molécules associées :



$$\mathrm{M.A} + \mathrm{H.OH} \rightleftarrows \mathrm{M.OH} + \mathrm{H.A},$$
$$\mathrm{M.A} + \frac{1}{n}(\mathrm{H.OH})^n \rightleftarrows \mathrm{M.OH} + \mathrm{HA},$$

et ce serait le déplacement continu des parties consti-

(*) Nous renvoyons pour ces démonstrations aux mémoires originaux de Holland Crompton, publiés dans le *Journal of the Chemical Society*, t. LXXI et LXXII, p. 925, 946 et 951 (année 1897).

(**) Reychler, *Journal de chimie physique*, t. II, p. 307 ; Genève, 1904.

tuantes du sel en combinaison éphémère avec les H.OH du solvant, ou *ions mobiles*, qui expliquerait d'après lui la formation des courants électriques, la loi de thermoneutralité, la quasi-constance des chaleurs de neutralisation et la netteté des réactions analytiques.

Sans aller avec cet auteur jusqu'aux conséquences électriques qu'il croit devoir déduire de l'hypothèse des ions mobiles, nous admettons comme lui que les phénomènes d'hydrolyse suffisent à expliquer le mécanisme des réactions entre solutions salines aqueuses et que les deux parties dans lesquelles doit se scinder nécessairement un sel dissous dans l'eau pour faire la double décomposition sont non pas des ions électriques hypothétiques, mais une base et un acide *réels* provenant de l'action chimique de l'eau sur le sel en solution.

Conclusions. — L'ensemble des faits en contradiction avec la théorie électrolytique nous amène donc à renoncer à l'hypothèse des ions et à ses conséquences pour expliquer la constitution des solutions salines et les doubles décompositions chimiques auxquelles elles donnent lieu.

La conductibilité électrique des électrolytes doit être rangée provisoirement dans la catégorie des propriétés spécifiques analogues à la conductibilité électrique des corps solides que nous constatons chez les métaux et qui n'existe pas dans d'autres corps, sans que nous puissions encore expliquer cette différence.

Il ne s'ensuit pas que tout soit à rejeter dans la théorie d'Arrhénius-Ostwald, car il semble bien qu'il y ait dans cette conception comme un reflet d'une loi-limite analogue à celle des gaz parfaits. Mais, ainsi que le fait remarquer justement L. Kahlenberg (*loc. cit.*), tandis que la loi-limite des gaz parfaits a pu être étendue d'une façon continue aux gaz de plus en plus condensés par Van der Waals, au moyen de coefficients qui, en diminuant peu à

peu, font aboutir à la loi théorique, il n'en est pas de même de la théorie électrolytique, dont les conceptions, valables peut-être pour des dilutions infinies, se heurtent à des contradictions formelles quand on veut les appliquer à des solutions de plus en plus concentrées.

Ces contradictions tiennent à ce que la synthèse d'Arrhénius embrasse des phénomènes trop dissemblables et fait abstraction d'un phénomène capital : l'action chimique du solvant sur les corps dissous, qui précisément joue un si grand rôle dans les phénomènes d'hydrolyse où se manifeste le plus nettement l'impuissance de la théorie électrolytique. Un sel qui se dissout dans l'eau s'y diffuse bien en apparence comme un gaz dans le vide, mais seulement à condition qu'on fasse abstraction du liquide par la pensée, car, en réalité, le sel ne se répand pas dans le liquide en vertu de sa force élastique comme un gaz, mais par suite d'une affinité spéciale qui se traduit par les phénomènes osmotiques, cryoscopiques, etc. ; cette affinité jointe à l'état d'agrégation des molécules du solvant et du corps dissous suffit à expliquer, comme nous venons de le voir, les anomalies des solutions salines par rapport aux solutions de substances non salines. La différence entre le phénomène de l'expansion des gaz et celui de la solubilité est encore accusée par ce fait que, tandis que tous les gaz se mélangent indifféremment entre eux, les solides ne se dissolvent pas de la même manière dans tous les liquides (L. Kahlenberg).

C'est donc exclusivement sur les principes déduits de notre théorie calorimétrique, auxquels les conceptions nouvelles sur la polymérisation des solvants et des corps dissous, loin de contredire, apportent une force plus grande en éclairant la loi générale de l'équilibre, que nous allons nous appuyer pour l'étude des méthodes d'analyse minérale fondées sur les doubles décompositions salines.

(*La fin à la prochaine livraison.*)

LA GENÈSE DES EAUX THERMALES

ET SES RAPPORTS AVEC LE VOLCANISME

Par M. Armand GAUTIER, de l'Institut.

La plupart des géologues pensent que les eaux minérales, froides ou chaudes, proviennent de l'infiltration des pluies, de la fonte des neiges et glaciers, ou des eaux de la mer qui, pénétrant dans les profondeurs à travers les fissures terrestres, remonteraient ensuite au jour au hasard de leurs trajets souterrains, après avoir emprunté leurs matières minéralisantes aux roches qu'elles ont lessivées. De ces eaux, celles qui peuvent arriver jusqu'aux régions les plus profondes se réchaufferaient en parcourant les zones rapprochées du feu central. En vertu de leur plus faible densité et sous la pression des gaz et vapeurs développés par cet échauffement, elles nous reviendraient sous forme d'eaux thermales (*).

Avant que cette opinion ne prévalût, Élie de Beaumont avait cependant fait remarquer que les filons métal-

---

(*) E. Jacquot, le célèbre ingénieur hydrologue, expose ainsi cette hypothèse dans son bel ouvrage, *les Eaux minérales de la France*, Paris, 1894, p. 27 :

« A l'aide de ces données, on peut reconstituer l'appareil souterrain qui donne naissance aux sources thermominérales : il est comparable à un siphon renversé, dans une des branches duquel les précipitations atmosphériques descendent. Après s'être minéralisées, elles remontent dans la branche opposée en raison de la diminution de pesanteur spécifique due à leur thermalité. Dans la plupart des cas, la différence d'altitude entre les orifices d'entrée et de sortie joue également un rôle dans l'ascension de l'eau minérale. »

liques, comme les déjections volcaniques et les abondantes sources minérales qui ont déposé une partie des terrains sédimentaires, paraissent avoir une même origine. Cette thèse, adoptée plus tard par Tschermack (*) et par Reyer (**), ne s'est pas imposée. En Allemagne, un géologue de grande autorité, Ed. Suess, tout en la rappelant dans son récent mémoire, *Ueber heisse Quellen*, ne l'accepte qu'en partie. D'après Suess, à travers les failles terrestres les plus profondes et particulièrement par les volcans, montent sans cesse, venus du feu central, des vapeurs de soufre, des hydrocarbures, de l'hydrogène. Arrivés dans les zones placées non loin de la surface, ces corps s'oxyderaient soit aux dépens de l'oxygène libre qui y pénètre, soit grâce à celui qui s'y est déjà fixé, pour se transformer dès lors en acides carbonique, sulfureux, et en eau que minéraliserait le milieu ambiant (***).

Tout en se rapprochant beaucoup de la conception d'Élie de Beaumont, l'opinion à laquelle nous ont amené nos études à ce sujet ne concorde entièrement ni avec

(*) *Recherche sur le volcanisme comme phénomène cosmique.*

(**) *Sur la physique des éruptions.*

(***) Suess dit textuellement (*loc. cit.*, p. 10) : « On a observé à maintes reprises le dégagement d'hydrogène libre par les volcans. C'est ainsi qu'on arrive à la conclusion, déjà exprimée par Sainte-Claire Deville, que les cheminées des volcans sont des régions dans lesquelles se produisent en grand des phénomènes d'oxydation, et que c'est seulement dans les horizons supérieurs que se forme une grande partie de ces composés chimiques que nous appelons *produits volcaniques*. Ainsi, de même que l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique et autres combinaisons semblables se produisent seulement au contact de l'atmosphère, ou du moins dans les zones les plus élevées de la cheminée volcanique ; c'est aussi le cas de l'eau. Aux eaux de la surface terrestre s'ajoutent ainsi des quantités d'eaux nouvelles qui arrivent au jour pour la première fois, et sous nos yeux, et que l'on peut désigner sous le nom d'*eaux juvéniles*. Nous en dirons autant de l'acide carbonique juvénile, du chlorure de sodium juvénile... L'essence du phénomène (production des eaux thermales) repose tout à fait, comme dans le cas des volcans, sur la poussée au dehors de substances juvéniles, *apport interne ou Zutrag aus der Tiefe.* » (*Gesells. deutsch. Naturforsch. u. Artze*, Leipzig, 1902.)

l'une, ni avec l'autre de ces trois hypothèses. Nous pensons que les sources thermales, toutes celles du moins à température *élevée et constante*, sont entretenues principalement par une sorte de distillation des roches les plus profondes et qu'elles se minéralisent surtout dans ce milieu magmatique où commencent à se concréter les matériaux des terrains primitifs, aux dépens des éléments de ce milieu et grâce aux réactions qui s'y produisent et qui sont aussi l'origine des phénomènes éruptifs.

Nous allons essayer dans ce mémoire : 1° de montrer que la genèse des éruptions volcaniques doit être rapprochée de celle des eaux thermales; 2° d'éclairer les mécanismes grâce auxquels se minéralisent ces eaux ou éclatent ces éruptions.

I. — *La production des eaux thermales est une suite atténuée des phénomènes éruptifs.*

Remarquons, d'abord, que presque toutes les eaux minérales chaudes sortent soit de filons métalliques, exploités ou non, ou de fentes raccordées à ces filons par leur direction commune, soit de failles ayant autrefois donné issue à des produits éruptifs, ou du moins contemporains de la venue de ces produits. L'observation des faits géologiques montre, en effet, que ces deux phénomènes, émission d'eaux minérales chaudes et déjection de matériaux gazeux, pierreux ou métalliques issus des profondeurs, sont complémentaires et s'accompagnent le plus souvent. Élie de Beaumont observait déjà, en 1847 (*), que « le remplissage des filons métalliques s'est fait par circulation de fumerolles chargées de vapeur de métaux,

(*) *Mémoire sur les émanations volcaniques et métallifères* (*Bull. Soc. géol.*, 2e série, t. IV, Paris, 1847).

de sels et d'eau, vapeurs d'origine éruptive, qui, après avoir déposé dans les profondeurs des failles leurs matériaux les plus denses, sont venues s'écouler ensuite au dehors sous forme d'abondantes fontaines d'eaux thermales encore chargées de matières fixes et de gaz ». Ainsi furent amenées au jour, d'après lui, à travers des fractures s'étendant jusqu'à la région des laves, les puissantes eaux géologiques qui déversèrent à la surface la silice, le sel marin, les acides carbonique et chlorhydrique, ainsi que les sels calcaires et manganésiens empruntés aux silicates des terrains primitifs.

L'origine des eaux thermominérales actuelles nous paraît la même. A la grandeur près, le phénomène se reproduit dans des conditions identiques. Les filons dont nous extrayons les métaux ont pu se combler, les eaux suivre des fractures plus récentes ; mais beaucoup sortent notoirement encore des failles mêmes qu'elles ont autrefois incrustées de leurs dépôts métalliques.

C'est l'opinion qu'Hermann Müller a soutenue dans son mémoire *Sur les relations entre les sources minérales et les filons métalliques dans la Bohême septentrionale et la Saxe* (*). C'est ce que reconnut aussi Seegen en 1862. A Ems (*Nassau*), les sources thermales sont en rapport avec les filons de galène, blende et cuivre pyriteux ou carbonaté de la région. Les eaux chaudes de La Malon (Hérault) sortent d'un filon autrefois exploité pour le cuivre et le plomb, aujourd'hui en partie rempli de quartz et de barytine. Dans la Montagne Noire, les eaux thermales de Sylvanès jaillissent de filons cuprifères, à côté des basaltes de la région. Il en est de même des eaux chaudes d'Hammam R'ira en Algérie. En Bohême, les sources de Carlsbad et de Marienbad sortent de failles orientées N. 140° E., comme les filons métalliques ex-

(*) COHN u. MÜLLER, *Gangstudien*, III (1860), p. 261 à 308.

ploités dans ce pays et non loin de pointements basaltiques. En Toscane, des sources thermales abondantes coulent du filon de pyrite cuivreuse de Bacchegiano. La région de Monte Amiata, riche en filons de cinabre, est parsemée de sources chaudes sulfureuses. En Californie, aux mines de *Sulphur Bank*, le mercure, amené au jour par une coulée de basalte, est accompagné de sources d'eaux thermales sulfureuses et alcalines d'une température de 90°, dont les filets se font jour à travers une pâte argilo-siliceuse et pyriteuse.

D'après E. Suess, les célèbres eaux de Carlsbad en Bohême, eaux bicarbonatées, sulfatées et chlorurées alcalines, contiennent le chlore, le fluor, le bore, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, autant d'éléments que l'on trouve dans les émissions volcaniques et qui caractérisent leur origine. On a signalé dans ces mêmes eaux le soufre, le thallium, le sélénium, le cæsium, le zinc, qui accompagnent si souvent les sulfures métalliques filoniens, et jusqu'à l'acide formique, que Fouqué a trouvé dans les vapeurs des suffioni volcaniques de Santorin.

Parlant des sources sulfureuses sodiques des Pyrénées, Jacquot (*) s'exprime ainsi : « Ces importantes manifestations (les eaux thermales) paraissent n'être autre chose que les représentants, à l'époque actuelle, de celles auxquelles les sulfures métalliques et les gites ferrifères ont dû leur existence pendant la période paléozoïque. Au cours de la description des eaux minérales de la France, on a eu maintes fois l'occasion de signaler l'analogie des gisements qu'elles présentent avec les filons métallifères (**). »

S'il est vrai que les sources thermales actuelles ne sont

(*) *Loc. cit.*, p. 338.

(**) On a vu plus haut (p. 316) que Jacquot n'en pense pas moins que l'eau des sources thermales est originaire de la surface et n'a pas l'origine éruptive des matériaux filoniens métalliques.

qu'un diminutif, une phase atténuée, des phénomènes éruptifs, il est naturel de penser que c'est surtout dans les régions à volcans, anciens ou actuels, que nous devons rencontrer ces sources. C'est bien ce que confirme l'observation des faits : Au Caucase, autour des importantes coulées de trachytes tertiaires de l'Elbrouz, se rencontrent les abondantes eaux sulfureuses et bicarbonatées chaudes de Piatigorsk, les eaux bicarbonatées alcalines sulfatées et iodées d'Essentoucky, les bicarbonatées ferrugineuses de Kislovodsk et Geleznovodsk. Il en est de même des régions volcaniques des environs de Tiflis et de l'Abbas-Touman, au sud de la précédente, région presque aussi riche en eaux minérales (*). Mêmes remarques pour le Plateau Central de la France : ici les eaux de Saint-Nectaire, Royat, Châtel-Guyon, à l'Ouest ; Châteldon, Saint-Yorre, Hauterive, Vichy, Vernet, Cusset, à l'Est, s'orientent autour des anciens volcans de cette région sur les deux grandes failles qui séparent les terrains primitifs de l'Auvergne des terrains tertiaires de la Limagne. Toutes ces eaux sont venues au jour avec les coulées volcaniques du Mont-Dore et du Cantal. Dans les Pyrénées et les Corbières, si riches en eaux thermales, d'Archiac (**) et H. Magnan (***) ont relevé de nombreux pointements et déversements d'ophites au pied des Pyrénées de l'Est, dans les Corbières à Fitou, Opoul, Lesquerde, Ornaisons ; dans les Pyrénées du Centre, à Saint-Béat, Castillon, au camp de César, près Bagnères-de-Bigorre, au lac d'Oncet ; à l'Ouest, des manifestations volcaniques existent à Cambo et à Itsatsou ; à l'Est, à Olot, Castelfollit, Rocca-Corba. Les sources d'Ems, Nauheim, Hombourg, Wiesbaden, Darmstadt, dans la

---

(*) De Launay, *les Sources thermales*, p. 376.
(**) *Mém. Soc. géolog. de France*, t. VI, p. 209.
(***) *Ibid.*, *Matériaux d'une étude stratigraphique des Pyrénées et des Corbières*, 2e série, t. X (1874).

région rhénane, paraissent avoir été amenées par les trois grandes poussées basaltiques de l'Eifel, du Westerwald et du Vogels-Gebirge qui limitent cette région au Nord (*De Launay*). G.-R. Gilbert remarque que, dans le vaste territoire des États-Unis, la totalité des sources thermales se rencontre uniquement dans les régions volcaniques des montagnes Rocheuses et la chaîne côtière du Pacifique; au contraire, on ne trouve pas une seule source d'eau chaude sur les plateaux rocheux du Colorado, dénués de toute manifestation éruptive. En Islande, autour de l'Heckla, de puissantes sources chaudes sortent de tous côtés. Au Kamtchatka, où treize volcans sont encore en activité, autour du Schewelutsch et du Klientschewskoï, apparaissent d'abondantes et nombreuses sources d'eaux thermales. Au contraire, faisant contraste, la Sibérie et la Chine du Nord où fait défaut toute manifestation éruptive, sont entièrement privées d'eaux thermales.

Nous pourrions multiplier beaucoup ces exemples empruntés aux régions les plus diverses de la Terre. Ils nous permettent de conclure que les eaux thermales sont le plus souvent en relation avec les volcans, anciens ou modernes, qu'elles sortent des failles mêmes qui ont donné autrefois issue aux vapeurs métalliques, aux gaz et aux déjections pierreuses d'origine ignée, que ces eaux thermales paraissent donc être liées par une origine commune aux éruptions dues au feu central.

Remarquons d'ailleurs que les volcans constituent eux-mêmes d'abondantes sources d'eaux chaudes. Pas d'éruption qui ne soit accompagnée d'un puissant dégagement de vapeur d'eau; en se condensant à l'air, elles amènent souvent des pluies torrentielles. Avant l'éruption de la Montagne Pelée, à la Martinique, qui, le 8 mai 1902, anéantit la ville de Saint-Pierre, des phénomènes précurseurs, en particulier les débordements des rivières, avaient averti les malheureux habitants. Déjà, le 25 avril, on observait

des bruits souterrains, des tremblements de la montagne, des projections de cendres, tandis que *d'énormes fusées d'eau bouillante* sortaient du cratère. Dans le cirque dit de l'Etang-Sec, on put constater la formation d'un lac de 200 mètres de diamètre; de l'eau, ayant l'aspect de plomb fondu, rejaillissant en cascade des bords du cratère, coulait dans ce lac et allait reformer plus bas un énorme jet de un mètre de diamètre sortant d'une fissure du sol. Quelques jours après, par un temps sans pluie, au moins en plaine, les rivières débordaient d'une eau boueuse, emportant les berges et les maisons voisines. Le 8 mai, quand se produisit la nuée ardente qui, en quelques instants, détruisit la ville, les vapeurs d'eau, et les cendres sorties du cratère avec elles, envahirent bientôt tout le ciel et se résolurent en pluie de boues. En même temps, des sources thermales apparaissaient dans le lit des rivières, coulant du cône volcanique, en particulier par la rivière Falaise(*). On voit comment, dans cette éruption particulièrement bien observée, le feu, les laves et les eaux participèrent au phénomène. C'est l'histoire de la plupart des éruptions volcaniques.

Fouqué a calculé que celle de l'Etna, en 1865, fournissait par 24 heures un minimum de 11000 mètres cubes d'eau. Le paroxysme dura deux cents jours; mais la vapeur d'eau continua longtemps encore à s'élever du cratère. Les geysers de l'Islande, de la Californie, de la Nouvelle-Zélande rejettent indéfiniment des torrents d'eau.

L'apparition si générale, à la suite des grandes manifestations volcaniques, de sources thermales passagères ou permanentes coulant des flancs du volcan lui-même, ou par les fissures produites au moment de l'éruption, montre aussi que ces eaux ou vapeurs condensées ré-

(*) Lacroix, *La Montagne Pelée et ses éruptions*. Paris, 1904; p. 76, 406, 433, 435.

pondent bien à l'une des conditions du phénomène éruptif. Nous venons de voir qu'il en fut ainsi pour la Montagne Pelée en 1902. Après l'éruption du Vésuve de 1306, le volcan s'éteignit durant 194 ans, mais deux sources chaudes, venues au jour avec les dernières laves, continuèrent à couler sur le flanc de la montagne jusqu'au paroxysme de décembre 1631. Les eaux sulfureuses qui, à Formose, sortent aujourd'hui du volcan Kiaïchan, les eaux thermales chlorobicarbonatées des vallées volcaniques du Mexique, celles qui se groupent autour des volcans, éteints ou en activité, des îles Célèbes, de Java, Sumatra, Luçon, et, comme on l'a déjà remarqué tout à l'heure, celles du plateau central de la France, ont cette même origine éruptive.

Après avoir montré que partout, ou presque partout, sur le globe, l'émission des eaux thermales est comme la suite atténuée, immédiate ou lointaine, des éruptions volcaniques et des déchirements profonds du sol qui ont amené jusqu'à la surface les roches primitives ou ignées, on comprend l'intérêt qu'il y a à rechercher quelle peut être la cause première et commune de ces phénomènes, la relation directe qui doit exister entre la genèse des eaux thermales et celle des phénomènes éruptifs (*).

II. — *Les fractures et effondrements des couches terrestres profondes sont la cause du volcanisme.*

On a déjà dit que, suivant la plupart des géologues, les sources thermales, et les volcans eux-mêmes, emprun-

(*) Suess, se fondant sur divers textes, en particulier sur les documents cunéiformes, pense que le *Déluge*, dont l'homme a conservé en divers points du monde l'incontestable tradition commune, a été occasionné par des éruptions d'eaux chaudes, peut-être volcaniques. Il cite le texte de la Genèse : « Ruptæ sunt *omnes fontes abyssi magni*, et cataractæ cœli apertæ sunt » (*Toutes les fontaines du grand abîme se rompirent*, et les cataractes du ciel s'ouvrirent).

teraient leurs eaux aux pluies, aux glaciers et aux mers. Pénétrant à travers les fentes et failles terrestres en vertu de la pesanteur, puis grâce à la porosité des roches et à la capillarité, ces eaux arriveraient dans les régions profondes, s'y réchaufferaient en traversant les couches elles-mêmes chauffées par le feu central, finiraient quelquefois même par pénétrer dans cette région où la température suffit à fondre le granit ou le porphyre, et ressortiraient ensuite, soit à l'état de sources thermominérales, soit sous forme de vapeurs brûlantes avec les gaz et les roches transformées en laves vomies par les volcans.

Il est vrai qu'en 1861 Daubrée a expérimentalement établi que la capillarité s'exerçant à travers des plaques de roches poreuses dont on surchauffe un des côtés peut vaincre une pression de quelques atmosphères (*). Mais cette constatation ne suffit aucunement à expliquer la pénétration de l'eau météorique ou de l'eau de la mer jusques aux régions profondes où se forment les laves. En effet, la température de ces laves, au sortir du cratère, a été trouvée de 1100° au minimum (**). L'andésite et beaucoup de roches ignées ne refondent que vers 1200 et 1300°. D'après la loi des accroissements géothermiques de la température avec la profondeur, ces laves doivent donc venir d'une région placée au moins à 35000 ou 40000 mètres au-dessous du cône d'émission. A ces températures, cette hauteur de lave ainsi soulevée équivaut à une colonne d'eau de 80000 mètres de hauteur répondant à 8000 atmosphères à sa base. Telle est la pression que l'eau aurait à vaincre pour pénétrer par

---

(*) *Comptes Rendus Acad. Sciences*, t. LII ; p. 124.

(**) A. Brun, *Recherche sur le volcanisme* (*Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève*, mai 1905). Lacroix (*la Montagne Pelée*) donne une température un peu inférieure à 1200°. — Certaines roches éruptives ne refondent qu'à 1200 et 1300°.

capillarité dans cette région d'où viennent les laves auxquelles elle devrait se mélanger. Il faudrait encore admettre que, sous l'effort de cette formidable pression, les laves fondues, en pénétrant de partout à travers les fentes de la roche restée en place, n'en aveugleraient pas toutes les fissures. Ajoutons que, dès la température du rouge à peine naissant, l'eau, ainsi que nous l'établirons plus loin, attaque les éléments de la roche et produit abondamment des gaz, en particulier de l'hydrogène. La contre-pression de ces gaz formés dans les pores mêmes des couches pierreuses, pression que ne sauraient contrebalancer les forces physiques puisqu'elle résulte d'une action chimique continue, empêcherait tout passage de la vapeur d'eau à travers les pores et fissures capillaires remplis de ces gaz formés sur place et y atteignant une énorme pression.

Sans doute on pourrait objecter que l'eau que le volcan rejette avec les laves n'a pas dû nécessairement pénétrer jusques à ces régions les plus profondes où se maintient une température suffisante pour fondre les silicates ; que cette eau a pu être entraînée, aspirée comme par un puissant Giffard, au moment de l'éruption, à travers les failles des terrains supérieurs et malgré une pression intense qui tend à faire entr'ouvrir et éclater les couches rocheuses. Mais, en admettant cette aspiration très problématique, les millions de tonnes d'eau que le volcan vomit au moment de sa crise ne pourraient ainsi traverser rapidement les roches avoisinantes, en raison des énormes frottements à vaincre, dans cette hypothèse, pour obtenir la circulation d'une quantité suffisante d'eau à travers les fissures de couches de roches de plusieurs milliers de mètres d'épaisseur ; *a fortiori* en sera-t-il ainsi si l'on tient compte des contre-pressions qu'exercerait l'action des gaz produits au rouge, dans cette zone de passage, grâce à l'action même de

l'eau sur les matériaux ambiants, action que nous établirons plus loin.

Remarquons, d'autre part, que si, de façon continue, l'eau pouvait s'introduire lentement et régulièrement dans la région des laves, il serait impossible d'expliquer les irrégularités et intermittences, souvent plus que séculaires, des éruptions volcaniques. Lorsqu'en l'an 79 de notre ère le Vésuve révéla sa singulière puissance en ensevelissant Herculanum, Pompéi et Stabies, aucun souvenir n'était resté à l'homme de la nature volcanique de ce cône montagneux alors couvert presque jusqu'à son sommet de châtaigniers, de vignes et d'oliviers (*). Jusqu'en l'année 203, cent vingt-quatre ans se passèrent sans autre éruption. Puis le Vésuve resta 269 ans au repos. En 472, les cendres de son éruption allèrent jusqu'à Constantinople. Après la crise de 512, le Vésuve resta 480 ans à peu près au repos jusqu'en 993, puis 300 ans jusqu'en 1306, et 194 ans jusqu'en l'année 1500. A partir de 1631, les paroxysmes se répétèrent chaque trente à quarante ans, et depuis 1779 chaque douze à quinze ans. C'est l'histoire de presque tous les volcans : le Krakatau était resté silencieux depuis l'année 1680 lorsque se produisit la terrible explosion de 1883 qui rejeta un volume de roches et de laves qu'on peut évaluer à 8 ou 9 kilomètres cubes.

Comment comprendre ces longues intermittences suivies de ces crises formidables si elles étaient la conséquence d'une lente et continue pénétration de l'eau jusques à la région du feu central? Ainsi comprise, cette pénétration amènerait peu à peu, et presque régulièrement, la pression au point où, devenant suffisante, elle ferait

(*) Un tremblement de terre avait toutefois pensé détruire Pompéi treize ans auparavant. Cent ans avant, Strabon écrivait : « Le mont Vésuve est couvert de belles campagnes ; le sommet seul, entièrement plat, est stérile. Il est d'un aspect de cendre et montre des rochers couleur de suie, comme s'ils avaient subi l'action du feu. »

sauter tous les obstacles. Pour expliquer cette irrégularité du régime des volcans et les périodes séculaires qui séparent les grands cataclysmes, l'obstruction des conduits souterrains, que l'on invoque, ne saurait être admise, alors que les émissions continues de gaz et de fumées, et dans quelques cas, comme au Stromboli et au Kilauea, l'ascension rythmique des laves visibles dans le cratère lui-même, démontrent, au moins pour les volcans non éteints, que les conduits souterrains sont en partie libres.

Toutes ces difficultés d'interprétation disparaissent, si, comme nous le pensons, l'eau est brusquement apportée dans ces régions profondes de la croûte du globe où règne la température du rouge, au hasard des conditions de déséquilibration que créent les fractures et tassements subits des assises terrestres. Le phénomène de la contraction lente, mais continue, des couches extérieures de notre planète qui se refroidissent et se contractent différemment aux pôles et à l'équateur, au fond des océans et sous les montagnes, augmente sans cesse l'instabilité de cet équilibre. Elle s'accroît encore en raison de la différence des vitesses de sédimentation, positives dans le bassin des mers, négatives sur les continents. Il en résulte des tassements irréguliers, une répartition inégale des pressions sur les voussoirs de la croûte terrestre et, comme conséquence, des tassements ou effondrements subits à des époques essentiellement variables.

La réalité de ces grands effondrements, d'ailleurs localement jalonnés par des volcans ou par des épanchements de roches d'origine ignée, est indéniable. Parmi les plus importants, je me bornerai à citer celui qui amena la dépression du bassin de la Hongrie, effondrement contemporain des éruptions andésitiques des volcans de Transylvanie ; l'affaissement du bassin de la mer Noire reliée aux volcans du Caucase ; les affaissements successifs qui formèrent la mer Méditerranée en rapport avec la for-

mation des volcans de la Catalogne espagnole, du Vésuve, de la Sicile, des îles Lipari et de la côte asiatique; les grands lacs africains avec leurs volcans éteints; les vastes tassements qui formèrent l'Atlantique, dont les coulées éruptives des Hébrides et des Orcades, les volcans des Açores, de Madère, des Canaries, des îles du Cap-Vert conservent le témoignage; enfin l'immense approfondissement du Pacifique et celui du golfe du Mexique et des Antilles, deux grandes mers dont presque toutes les îles sont volcaniques et qui sont, encore à notre époque, les régions terrestres les plus tourmentées par de terribles éruptions.

Parmi ceux de ces effondrements dont l'homme a été le témoin, je me bornerai à rappeler l'engloutissement partiel de l'île de Krakatau, dans le Pacifique, qui, en 1883, sur une surface de 20 kilomètres carrés, fit disparaître dans la profondeur de la mer une montagne de 800 mètres d'altitude, en même temps que son cratère lançait une colonne de fumées et de cendres de plus de 15000 mètres de hauteur, et soulevait l'onde marine, qui fit le tour complet du globe.

Rappelons que la terrible éruption du Vésuve qui détruisit Pompéi, en l'an 79, avait été précédée, peu d'années avant, de tremblements de terre qui avaient presque détruit la ville.

Pour montrer encore mieux le rapport direct des effondrements du sol avec les éruptions volcaniques, je cite ici, d'après E. Suess (*) entre tant d'autres exemples, comment se sont produits en Sicile, de 1780 à 1878, les éruptions volcaniques et les grands séismes dus à ces affaissements :

« Après être resté inactif pendant quatorze ans, l'Etna,

(*) E. Suess, *la Face de la Terre*, traduction française, Paris, 1897, t. I, p. 228.

dans la première moitié de l'année 1780, eut plusieurs éruptions; il se produisit le 8 mai, sur la côte, des secousses locales particulièrement violentes qui furent comparées à des explosions. Pendant le mois de juin, Vulcano éclata avec un bruit formidable; le 14 septembre, Patti, sur la côte septentrionale entre l'Etna et Vulcano, subit une violente secousse; le 13 février 1781, il y eut un tremblement de terre à Messine; le 4 mai, l'Etna étant en pleine activité, on ressentit une nouvelle secousse dirigée du Nord au Sud. Plus tard, le 5 février 1789, commençait le grand tremblement de terre de la Calabre... Depuis 1780, Vulcano était resté au repos; au mois de juillet 1782, il commença à rejeter des masses de vapeur de plus en plus abondantes, et jusqu'au 20 octobre il y eut une série d'explosions rythmiques. Il est resté dans un état d'activité modérée jusqu'au milieu de l'année suivante. L'Etna fit éruption le 29 août 1874. Le sommet de la montagne se fendit sur une longueur de 5 kilomètres, etc... Nous arrivons à la phase suivante. Elle commença le 4 octobre 1878 par un violent tremblement de terre à Mineo. D'autres secousses suivirent. Il se produisit dans les volcans de boue de Paternò des éruptions de gaz et de boue qui continuèrent longtemps. L'activité du volcan augmenta à partir du 6 janvier 1879. Le 26 mai, des secousses répétées furent senties au pied sud de l'Etna, et vers le soir on vit s'élever sur le haut de la montagne des colonnes noires de fumée, tandis que du haut du cratère principal s'échappaient des vapeurs blanches. »

Parlant des mouvements séismiques du sol, Suess écrit (*) : « Tout se passe comme si certaines parties de l'écorce terrestre, sous l'action de leur propre poids, tombaient dans de grands vides placés au-dessous, ou encore comme si la surface du globe s'enfonçait dans une

---

(*) Suess, *ibid.*, t. I, p. 226.

lave cédant sous la poussée... Et c'est là, précisément dans ces régions d'affaissement, qu'avec les tremblements de terre se produisent la plupart des éruptions volcaniques montant par les fentes de dislocation. »

Concluons que les éruptions volcaniques, et, comme on va le voir, la formation des eaux thermales, ne sont que le retentissement extérieur des modifications d'équilibre, mécanique et chimique, qui se passent dans les profondeurs.

III. — *Relations qui lient les fractures et effondrements des roches profondes aux éruptions volcaniques et à la production des eaux thermales.*

Pour faire comprendre, dans leur mécanisme intime, les relations que l'instabilité des couches profondes du globe et les tassements irréguliers qui s'y produisent ont avec les éruptions volcaniques et avec la genèse des eaux thermales, je dois exposer maintenant le résultat de mes observations, faites de 1899 à 1902, sur la constitution des roches cristalliniennes et sur les curieux effets de leur échauffement.

J'ai montré à cette époque (*) que, lorsqu'on porte au rouge naissant et dans le vide la poudre des roches primitives : granits, porphyres, trachytes, gneiss, gabros, lherzolithe, etc., il s'en échappe toujours de l'eau et des gaz, parmi lesquels prédominent l'acide carbonique et l'hydrogène. Pour le moment, bornons-nous à considérer l'eau qui sort au rouge de ces roches. Contrairement à ce qu'avaient cru Bischoff (**) et Delesse (***), *cette eau n'est*

(*) *C. Rend. Acad. Sciences*, t. CXXXII, p. 60 (1900).
(**) *Lehrb. d. chem. u. phys. Geolog.*, t. I, p. 233 et suiv.
(***) *Recherches sur l'eau d'imbibition des roches* (*Bull. Soc. géolog.*, 2e série, t. XIX, p. 64). Dans un second mémoire (t. VI, p. 397), Delesse reconnaît qu'une partie de l'eau est unie aux feldspaths, mais il n'en tire aucune autre conclusion.

pas de l'eau d'imbibition ou de carrière; j'ai, en effet, établi qu'elle est, en majeure partie, *combinée* aux matériaux de la roche qu'elle n'abandonne qu'au rouge. Sans doute (surtout si l'échantillon que l'on étudie a été détaché d'une assise placée à quelques mètres seulement au-dessous du sol) un peu d'eau d'imbibition peut imprégner la substance pierreuse; mais, quand on a débarrassé de cette eau la poudre de granit ou de porphyre en la chauffant de 150° à 200° dans le vide, l'eau qui reste, et qui constitue la majeure partie de l'eau primitive totale, ne se dégage plus qu'à 450 ou 500° dans le vide. C'est donc bien là de l'eau de constitution; ses éléments en sont fortement combinés, à l'état d'hydrates ou autrement (*), aux principes constitutifs des granits, porphyres, trachytes, à la façon de la potasse ou de la silice.

Relativement aux quantités d'eau que j'ai ainsi extraites des roches cristalliniennes, voici quelques nombres précis (**) :

Perte d'eau dans le vide par kilogramme de roche.

	de 15 à 200°	de 200° au rouge
Granit (de Vire)	2gr,29	7gr,35
Porphyre (Esterel)	5 ,80	12 ,40
Ophite (Villefranque)	»	15 ,06
Lherzolithe (Lherz)	»	16 ,80

En même temps que cette eau, il sort aussi de la roche (préalablement pulvérisée et épuisée de toute partie volatile grâce au vide complet et à un chauffage à 200°)

(*) On sait depuis longtemps que de l'eau se produit quand on calcine les micas, certains feldspaths (andésites), l'enstatite, quelques amphiboles, etc., soit que l'eau y préexiste combinée à l'état d'hydrates, comme dans les zéolithes, serpentines, etc., soit qu'elle y remplace en partie les bases fixes, soit que ses éléments unis sous une autre forme aux principes constitutifs de la roche ne se recombinent qu'au rouge pour produire cette eau.

(**) *Compt. Rend. Acad. Sciences*, t. CXXXII, p. 60, 189, 740 et 932.

de 3 à 18 fois son volume de gaz nouveaux. Ils apparaissent au rouge ou un peu avant le rouge. Chose intéressante (et c'est là ce qui m'a révélé l'importance de ces faits), *ces gaz ont la composition des gaz volcaniques*. Voici, en effet, les analyses : 1° des gaz que j'ai extraits au rouge des granits, porphyres, ophites, etc...; 2° de ceux que A. Tilden a trouvés dans le gneiss ; 3° pour comparer, j'inscris ici les analyses des gaz des fumerolles volcaniques du mont Pelé et des volcans de Santorin.

Gaz des roches et gaz volcaniques.

	Gaz extraits des roches au rouge				Gaz volcaniques	
	Granit (Vire) (A. Gautier)	Porphyre (Esterel) (A. Gautier)	Ophite (Villefranque) (A. Gautier)	Gneiss (Seringapatoun) (Tilden)	Mont Pelé (Moissan)	Santorin (Fouqué) (*)
Hydrogène libre...	77,30	31,09	56,29	61,9	22,3	16,12
Acide carbonique (avec un peu d'oxysulfure de carbone) (**)........	14,80	59,15	35,71	31,6	44,20	50,41
Oxyde de carbone.	4,93	4,20	4,85	5,4	4,50	»
Méthane..........	2,25	2,53	1,99	0,5	15,7	2,95
Hydrocarbures non saturés..........	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Hydrogène sulfuré.	trace	0,0	0,45	0,0	0,0	trace
Azote (avec argon) (***)	0,83	2,10	0,68	1,6	12,20	30,32
Ammoniaque	traces	traces	traces	—	traces	traces

(*) Fouqué et M. Moissan ont trouvé un peu d'oxygène libre dans leurs gaz volcaniques. Fouqué, qui recueillit ce gaz sous l'eau de la mer, pense que cet oxygène provient de la dissociation de l'eau au contact de la lave incandescente. Il en indique 0,2 p. 100 dans ses gaz. M. Moissan en a trouvé un peu plus: mais les gaz volcaniques qu'il a analysés n'avaient pas été recueillis par lui et, en les puisant dans un soufflard, l'opérateur a sans doute laissé de l'air se mélanger au gaz recueilli. J'ai fait la correction de ce gaz oxygène et de l'azote correspondant dans l'analyse de M. Moissan que je transcris ici.

(**) J'ai, depuis mes premières recherches, reconnu que de l'oxysulfure de carbone était mélangé à l'acide carbonique. On sait qu'il a été signalé aussi dans les gaz volcaniques.

(***) L'argon, dans mes expériences, a varié du 40e au 110e du volume de l'azote. Il a paru, en certains cas, accompagné d'un peu d'hélium. J'ai aussi trouvé, dans mes gaz des roches, des traces de pétrolène, un peu d'ammoniaque et des indices de sulfocyanures.

Ainsi les gaz que j'ai extraits des roches par le vide, à la température du rouge, sont, à quelques variantes près (que l'on observe aussi dans les émanations des fumerolles), composés des mêmes principes que les gaz volcaniques : la vapeur d'eau, l'hydrogène libre et l'acide carbonique y dominent. Ils contiennent comme eux de l'oxyde de carbone, du méthane, de l'azote, un peu d'hydrogène sulfuré, une trace de cyanogène et de pétrolènes ; comme eux, ils sont exempts d'hydrocarbures non saturés non cycliques. Cette étroite analogie de constitution fait penser tout de suite à une analogie d'origine.

La démonstration de cette genèse commune nous paraît résulter très simplement du rapprochement des faits déjà exposés et de ceux qui suivent.

Quelle que soit son apparence massive et solide, l'enveloppe pierreuse sur laquelle nous vivons est dans un état d'équilibre très instable. Sous l'influence du refroidissement continu du globe et des actions moléculaires qui tendent à en rapprocher les parties, les couches terrestres se rétractent lentement. La dénudation des montagnes et des plaines due aux orages, aux eaux météoriques et à la pesanteur, diminue sans cesse, sur les continents, les épaisseurs des terres et des roches, dont les détritus vont former au contraire de nouveaux dépôts dans le bassin des mers. De là, une répartition inégale des poussées des couches terrestres qui augmente sans cesse sur certains points en diminuant sur d'autres et qui, à des intervalles de temps plus ou moins éloignés, amène des tassements, effondrements et déchirements subits dans les régions profondes qui supportent le poids énorme des terrains superposés. Qu'adviendra-t-il si ces effondrements ou déchirements se produisent dans la zone directement en rapport avec le feu central ? Pressées par le poids des couches qu'elles supportent et qui se disloquent, les laves pénétreront aussitôt à travers toutes les fentes occa-

sionnées par cette brusque rupture d'équilibre. Injectées de laves brûlantes, les masses rocheuses atteindront plus ou moins rapidement la température où elles sont aptes à perdre leur eau de combinaison, et celle-ci tendra dès lors à s'échapper de partout sous forme de vapeur surchauffée. Mais, comme nous l'établirons plus loin, cette eau, en réagissant sur les matériaux ambiants, produira le dégagement gazeux que nous avons directement observé dans nos expériences, citées plus haut, sur le chauffage des roches. Les renseignements numériques qu'on tire de nos observations nous permettent de calculer la grandeur des phénomènes qui se produiront dans ces conditions. Ils dépassent en puissance tout ce que l'on pourrait imaginer *a priori*. D'après les données des tableaux ci-dessus (*), la quantité d'eau mise en liberté lorsque du granit est porté au rouge ne s'élève pas à moins de 25 à 30 millions de tonnes pour un kilomètre cube de cette roche *la moins riche en eau*. Réduite en vapeur, cette eau occuperait, à 100°, un volume de 43 milliards de mètres cubes et, à la température de 1100°, le volume de 160 milliards de mètres cubes (**). En même temps, toujours d'après le chiffre de mes expériences, il se fera 7 milliards de mètres cubes de gaz calculés à 0°, et 28 milliards environ calculés à 1100°. Il en résultera une pression *minimum* de 7000 atmosphères.

Nous avons trouvé plus haut (p. 325), par un tout autre ordre de considérations, que la pression des gaz volcaniques et de la vapeur d'eau doit atteindre près de 8000 atmosphères pour soulever, depuis sa base, la colonne de laves fondues. Ces deux nombres sont, on le voit, du même ordre de grandeur.

(*) Voir p. 332.

(**) A la température de fusion des roches, qui est d'environ 1200°, ces nombres seraient encore plus grands. 1 gramme d'eau porté à 1.000° donne 4500 centimètres cubes de vapeur.

Sans que nous ayons à développer ici les raisons qui ont fait accepter par la plupart des géologues l'existence du feu central, en ne tenant compte que du fait bien connu que partout la chaleur des couches terrestres augmente avec l'approfondissement et croît en moyenne de 1 degré par 30 à 32 mètres, on voit à quels puissants phénomènes de pression et d'éjection d'eau et de gaz donnerait lieu l'échauffement subit d'une masse de granit de 1 kilomètre cube s'éboulant à une profondeur de 25000 ou 30000 mètres et se laissant pénétrer de laves par toutes ses fentes et cassures. La rupture des couches profondes écrasées sous le poids et la contraction croissante des terrains superposés, l'injection des laves à travers ces fissures, l'échauffement des roches baignées par ces laves, le dégagement abondant d'eau et de gaz, la pression interne devenue tout à coup énorme et tendant à pousser ces laves dans les cheminées volcaniques, seront les conséquences successives et nécessaires de ces tassements ou écrasements en profondeur. On comprend dès lors que, n'étant plus réglées en chaque lieu que par les hasards des ruptures ou effondrements des couches profondes, les éruptions successives d'un même volcan puissent être séparées par des périodes de temps très irrégulières, souvent plus que séculaires.

Je disais que, d'après mes expériences sur le chauffage des roches, on peut apprécier à 25 ou 30 millions de tonnes l'eau fournie par l'échauffement de 1 kilomètre cube de granit, et au double celle que donne au rouge le même volume d'ophite. Or des tassements ou effondrements de cette importance sont loin de dépasser les limites des faits observés. Des déplacements verticaux par failles ou glissements produisant des dénivellations de 1000 mètres et plus ne sont pas très rares. Au centre de la moitié occidentale de la mer Noire, on trouve des profondeurs de plus de 2000 mètres. C'est presque le

double de la hauteur des montagnes de Crimée. Or, Abich, puis E. Fabre, ont démontré que ces monts et ceux du Caucase ont fait autrefois partie d'une même chaîne engloutie et remplacée aujourd'hui par cette mer intérieure. L'effondrement d'une partie de l'île de Krakatau, en 1883, dépassa 9 kilomètres cubes. Il fit disparaître dans les profondeurs une montagne de 800 mètres d'altitude. Pour les géologues, toute la vallée du Rhin comprise entre les Vosges, d'une part, et le massif de la Forêt Noire, de l'autre, est due à l'effondrement d'un grand anticlinal, effondrement survenu durant la période tertiaire. Cette vallée de l'Alsace représente des centaines de kilomètres cubes. Le bassin des grands lacs africains, celui de la Méditerranée, qui par places atteint plus de 5000 mètres de profondeur, l'énorme océan Pacifique lui-même, sont dus à des effondrements qui se sont succédé sur ces grands territoires à des périodes très éloignées, et qui ont entraîné chaque fois dans les profondeurs des milliers de kilomètres cubes. Historiques ou géologiques, ces faits témoignent de la réalité et de la grandeur de ces phénomènes de tassements que suivent, de près ou de loin, les éruptions volcaniques lorsqu'ils se produisent à des profondeurs suffisantes. Aussi, les lacs africains, le grand axe de la Méditerranée sont-ils jalonnés par des volcans. Au fond du Pacifique, partout où la sonde a pénétré, on trouve, sous une argile d'origine moderne, des tufs et laves volcaniques. Les îles qui en émergent, Java, Philippines, Moluques, Sonde, Kouriles, Formose, Japon, etc., sont toutes volcaniques. Elles forment avec leurs antipodes, la mer des Antilles et le golfe du Mexique, les lieux de la Terre où l'on rencontre le plus de volcans. Cette position des volcans sur le bord de ces mers ou dans les îles qu'elles baignent ne démontre pas, ainsi qu'on l'a prétendu, que l'eau des Océans soit nécessaire à l'entretien des foyers éruptifs, mais seulement

que les volcans se sont établis là où les fractures amenées par les effondrements ont pénétré jusqu'à la région des laves, tandis que les eaux superficielles ou profondes envahissaient aussitôt le bassin résultant de ces affaissements.

La prétendue pénétration des eaux de la mer dans les profondeurs ne saurait expliquer d'ailleurs la formation des sources salées thermales qui, telles que celles de Bourbonne, Hombourg, Friedrichshall, Karlsbad, Alten-Salza, etc., sont en plein continent. Et si ces eaux salées chaudes, ainsi que nous l'avons établi, croyons-nous, sont comme la suite affaiblie des éruptions volcaniques et ont même origine qu'elles, comment songer que le chlorure de sodium émis par les suffioni volcaniques puisse avoir une origine marine !

En étudiant le mécanisme de la genèse des eaux thermales salées, nous verrons que leur sel arrive directement des régions ignées, qu'il est de *nouvelle formation*. Quant à l'eau que les volcans fournissent si abondamment, nous avons montré plus haut qu'elle ne saurait résulter de la pénétration, directe ou par capillarité, des eaux météoriques ou marines, hypothèse qui, malgré quelques apparences, n'est ni rationnelle, ni surtout nécessaire : la grande éruption de l'Etna en 1865 dura deux cents jours, et donna, d'après les relevés approximatifs de Fouqué, l'énorme volume de 11000 tonnes d'eau par jour, soit un peu plus de 2 millions de tonnes pour l'ensemble de cette période critique : or j'ai montré que 1 kilomètre cube de granit fournit au rouge de 25 à 30 millions de tonnes d'eau. Le quart de ce volume de roche (*) aurait donc suffi à entretenir la totalité de l'éruption de l'Etna de 1865. M. De Launay apprécie à 700000 hectolitres par vingt-quatre heures le débit de l'ensemble des principales sources thermales de la France. L'eau qui sort

(*) Soit un cube de 425 mètres seulement de côté.

d'un seul kilomètre cube de granit porté à 600 ou 700° suffirait donc pour faire couler durant plus d'un an toutes les sources chaudes de notre pays avec un débit de 48500 litres à la minute.

Des tassements très modérés dans les assises profondes du globe expliquent donc, par leur échauffement brusque, les pressions formidables développées dans les éruptions volcaniques et les masses de gaz et d'eau qui sont ainsi rejetées, soit sous forme de vapeurs et de boues, soit sous celle d'eaux thermales.

Nous allons maintenant essayer de montrer que l'effondrement, la dislocation ou l'écrasement et, comme suite, l'échauffement subit et en masse des roches les plus profondes, effondrements et échauffements rapides qui déterminent les phénomènes éruptifs, ne sont pas nécessaires pour assurer l'écoulement continu des eaux thermales.

Pour le montrer, considérons une couche de gneiss ou de granit placée en profondeur au niveau où la chaleur centrale les porte à une température telle que l'eau de constitution de ces roches va commencer à s'en dégager. Chaque fois que, par le fait des glissements, plissements, tassements, qui atteignent cette région limite, une partie de ces couches pierreuses s'abaissera au-dessous de ce niveau, et par conséquent se réchauffera, ou bien dès que, sous l'effet de la pression croissante des couches superposées, les laves viendront à remonter à travers les failles et fractures des régions sous-jacentes rapprochées de ce niveau, aussitôt l'élévation de température de la zone limite que nous considérons aura pour effet le départ de tout ou partie de l'eau de constitution des roches ainsi réchauffées. Dans cette zone sensible, la moindre élévation de température au contact des laves ou à leur proximité suffira donc pour en chasser une partie de l'eau combinée et dès lors produire les dégagements gazeux que j'ai observés dans mes expériences en plaçant ces ma-

tériaux rocheux dans ces conditions de température. Les gaz et vapeurs ainsi formés tendront dès lors à s'échapper de partout et, par conséquent, à repousser tout à coup au loin, grâce à l'énorme pression développée, les laves remontantes qui avaient provoqué la surchauffe de ces couches. Dès lors, celles-ci recommenceront à se refroidir relativement en raison, d'une part, du recul de ces laves brûlantes, et en raison aussi de la détente des gaz et vapeurs. Ceux-ci s'échapperont par tous les pores et fentes de la zone où elles se sont produites. Dès lors, relativement refroidie, grâceà cette détente et à l'éloignement des laves, la couche limite que nous considérons pourra de nouveau récupérer lentement, *en vertu de son affinité chimique*, l'eau de combinaison dont l'avait privée l'élévation de température. Les matériaux de la roche qui étaient devenus anhydres, grâce au feu, emprunteront, soit aux émanations centrales, soit aux couches rocheuses supérieures moins déshydratées qu'elles, l'eau qu'ils avaient perdue au rouge, et de couche en couche cheminera l'eau qui ira reconstituer les principes qu'avait déshydratés la chaleur. Dans sa progression continue de l'intérieur vers l'extérieur, cet appel de cause chimique finira par atteindre la zone beaucoup plus excentrique où l'eau du dehors a pu pénétrer par imbibition ou capillarité, et cette eau, à son tour, finira par atteindre les couches sous-jacentes. Mais on voit qu'à partir de cette limite où s'est produite la déshydratation, partielle ou totale, des roches, la cause du cheminement de l'eau de l'extérieur vers l'intérieur n'est pas la pesanteur ou la capillarité, mais bien l'affinité chimique pour l'eau des matériaux des roches plus ou moins déshydratés par le feu, affinité autrement puissante que les forces physiques pour assurer le cheminement de cette eau et sa fixation par les matériaux profonds.

Si donc les éruptions volcaniques sont occasionnées par

l'échauffement subit des masses rocheuses qui, s'écrasant ou s'éboulant dans les profondeurs, sont tout à coup injectées de laves qui en dégagent violemment l'eau de constitution et, avec elle, les gaz que cette eau fait naître dès que la chaleur la rend libre, il n'est aucun besoin de faire intervenir ces effondrements et ruptures subites d'équilibre des couches terrestres pour expliquer la formation et la sortie des eaux thermales. Il suffit, pour entretenir leur écoulement, d'une sorte de distillation lente des roches primitives dans cette région déjà très chaude où l'eau tend à s'échapper de la roche dès que s'élève la température, et à se recombiner à elle au moindre refroidissement relatif. En vertu des réchauffements et refroidissements successifs de ces couches dus aux oscillations de température dont nous venons d'analyser le mécanisme, l'eau se dégagera durant le réchauffement et s'unira au contraire aux principes qu'avait déshydratés le feu aussitôt que la pression des vapeurs et la détente des gaz produits éloigneront brusquement les laves et refroidiront sensiblement le milieu. De là sans doute ces pulsations ou oscillations signalées dans l'écoulement d'un grand nombre d'eaux thermales, celle de Carlsbad, en particulier, l'intermittence des geysers et de certains volcans à régime strombolien. Grâce à ces réchauffements et refroidissements qui se succèdent dans les profondeurs, l'eau dégagée de la roche, *aussi bien que celle que forme l'hydrogène venu des régions incandescentes et qui s'oxyde aux dépens des matériaux oxygénés qu'il réduit*, cette vapeur d'eau, continuant à distiller vers les parties supérieures, se liquéfiera plus loin en se refroidissant dans les failles et, atteignant enfin la surface, s'écoulera sous forme de sources thermales.

C'est ainsi que, sans débâcles subites, l'eau thermale ainsi formée pourra s'écouler régulièrement par les sources, comme se dégagent sans cesse du sol terrestre l'acide

carbonique, l'hydrogène, l'azote, gaz qui se forment avec elle dans les profondeurs, sans qu'interviennent pour cela les phénomènes éruptifs proprement dits. Seules les brusques et violentes émissions de vapeur d'eau, de gaz, de cendres ou de laves seront la conséquence des grands effondrements survenus dans les régions ignées de la croûte terrestre.

IV. — *Réactions génératrices des principes minéralisateurs des eaux thermales et des exhalaisons volcaniques.*

Quoiqu'il faille, aujourd'hui surtout, faire bien des réserves sur l'état des matériaux qui forment le noyau du globe et sur les lentes transformations des principes qui le constituent, on peut, sur plusieurs points, avoir quelques renseignements précis sur ce qui se passe dans cette région magmatique où tendent à se concréter les roches cristalliniennes les plus profondes et à se minéraliser les eaux thermales.

Ainsi qu'on l'a vu (p. 332), mes expériences sur l'échauffement des substances pierreuses en vase clos ont établi que, dès la température de 400 à 500°, dans le vide, de l'eau de constitution tend à se dégager de toutes les roches primitives : granits, porphyres, gneiss, gabbros, trachytes, lherzolithe, etc., en même temps que se forment un ensemble de gaz possédant une remarquable analogie de composition avec ceux qui s'échappent de la plupart des volcans.

Les gaz que j'ai obtenus en portant au rouge dans le vide la poudre des roches primitives, préalablement séchée à 200°, ne préexistent pas dans ces matières pierreuses; ce ne sont pas (ou seulement pour une très petite fraction) des *gaz inclus*. En effet, d'une part, ils se dégagent après que le vide complet a été fait et maintenu

au préalable sur la poudre de ces roches portée à 200° ; de l'autre, ils se reforment quand, après avoir chauffé ces poudres au rouge dans le vide *et en avoir extrait tous les gaz*, on laisse de nouveau pénétrer de la vapeur d'eau. J'ai montré que la partie combustible de ces gaz résulte principalement de l'action au rouge de l'eau de combinaison de ces roches, aussitôt que la chaleur l'a mise en liberté, sur les sels ferreux, qui entrent, plus ou moins, dans la constitution de presque toutes les roches(*).

J'ai, en effet, observé que tout sel de fer au minimum, mis en présence de vapeur d'eau au rouge, et souvent avant le rouge, se transforme en sels ou oxydes ferriques ou ferroso-ferrique avec dégagement d'hydrogène. Les chlorures, carbonates, silicates, etc., ferreux se changent en oxydes ou silicates ferroso-ferriques ou ferreux ; le sulfure de fer FeS est transformé de même au rouge en oxyde magnétique Fe^3O^4, tandis qu'il se dégage abondamment de l'hydrogène sulfuré mêlé d'hydrogène et de soufre :



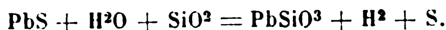
$$3FeS + 4H^2O = Fe^3O^4 + 3H^2S$$

et



$$H^2S = H^2 + S \text{ (au rouge).}$$

Avec les sulfures des métaux qui ne décomposent pas l'eau, la même réaction s'établit au rouge vif, mais seulement en présence de la silice ou des silicates :



$$PbS + H^2O + SiO^2 = PbSiO^3 + H^2 + S.$$

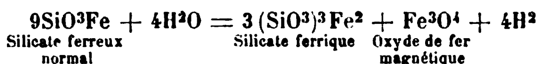
Tels sont quelques-uns des faits que j'ai directement observés au laboratoire.

Ils expliquent la mobilisation du soufre fixé sur les métaux venus des profondeurs, soit que ce soufre existe déjà sous forme de sulfures, soit qu'il arrive plutôt des régions ignées à l'état de sulfures de silicium ou de bore, sul-

(*) Voir *Compt. Rend. Acad. Sciences*, t. CXXXII, p. 60 et 189, et *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXV, p. 408

fures très stables, mais volatils à haute température, et que décompose la vapeur d'eau dès qu'elle est prépondérante.

J'ai observé aussi, qu'au rouge sombre déjà, la vapeur d'eau réagit sur les silicates ferroso-magnésiens ou ferroso-calciques des roches naturelles (*olivine*, *hornblende*, *pyroxène*, *hyalosidérite*, *hypersthène*, *diallage*, etc...), qu'elle transforme avec dégagement d'hydrogène en silicates ferriques mêlés ou non d'oxyde ferroso-ferrique :



$$9SiO^3Fe + 4H^2O = 3(SiO^3)^3Fe^2 + Fe^3O^4 + 4H^2$$

C'est ainsi que se forment, lorsque n'intervient pas à chaud un excès de réducteurs (hydrogène, oxyde de carbone et même hydrogène sulfuré), l'oxyde de fer magnétique et les silicates ferriques plus ou moins réduits que l'on rencontre dans presque toutes les roches primitives.

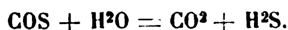
C'est à la décomposition de la vapeur d'eau par ces silicates et autres sels ferreux qu'est principalement due la production de gaz riches en hydrogène qu'on observe quand on chauffe au rouge la poudre de ces roches. Il faut attribuer à cette même cause, et sans doute aussi à une exhalation indépendante et continue d'hydrogène venu du noyau central, le dégagement de ce gaz à la surface du sol terrestre, dégagement continu, ainsi qu'on le démontrera plus loin, et qui se fait aussi par toutes les bouches des volcans.

L'eau elle-même, dont nous venons d'indiquer quelques réactions, ne saurait exister en présence des masses métalliques, où domine le fer, du noyau terrestre incandescent. Il s'en dégage continûment, non pas de l'eau et de l'acide carbonique, mais de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone ; l'hydrogène réduit d'ailleurs presque tous les oxydes et l'acide carbonique lui-même s'il venait à se former :



$$CO^2 + H^2 = CO + H^2O.$$

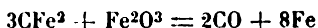
J'ai vérifié cette équation qui se passe au rouge vif et j'ai constaté la formation de l'eau dans ces conditions. Plus loin, l'oxyde de carbone qui accompagne l'hydrogène, rencontrant au rouge le soufre issu comme lui des régions ignées, donnera de l'oxysulfure de carbone COS, ainsi que je l'ai expérimentalement établi. On rencontre, en effet, cet oxysulfure accompagnant l'oxyde de carbone, dans les gaz volcaniques, et en faibles quantités dans quelques eaux thermales (Parad, Harany, en Hongrie). A plus basse température, dissous dans l'eau qui, dans les couches plus éloignées du feu central, arrive enfin à se liquéfier, cet oxysulfure de carbone disparaît, décomposé presque entièrement suivant l'équation :



$$COS + H^2O = CO^2 + H^2S.$$

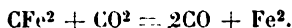
Telles sont les origines de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré. Pour ce dernier, il faut tenir aussi compte de celui qui provient, aux températures du rouge sombre, de l'union directe de l'hydrogène au soufre dans les régions où la température s'abaisse suffisamment.

L'oxyde de carbone des gaz volcaniques peut résulter encore en partie de la réaction bien connue, utilisée en métallurgie, des carbures métalliques sur les oxydes :



$$3CFe^2 + Fe^2O^3 = 2CO + 8Fe$$

ou :



$$CFe^2 + CO^2 = 2CO + Fe^2.$$

On sait, en effet, que ces carbures métalliques, qui (comme les azotures qui les accompagnent) résistent aux plus hautes températures, existent dans les profondeurs. Avec les oxydes, ils donnent au rouge de l'oxyde de carbone, avec l'eau, du gaz méthane ou des pétrolènes. J'ai retrouvé tous ces corps dans les produits du chauffage des roches dans le vide. On les a signalés dans les gaz vol-

caniques et dans les émanations gazeuses et pétrolifères de beaucoup de terrains primitifs (Caucase, Roumanie, Pensylvanie, etc.).

Les réactions que nous venons d'analyser, et que nous avons toutes observées au laboratoire, donnent naissance à la série de gaz réducteurs qui, sous une énorme pression, imprègnent les roches profondes : hydrogène, oxyde de carbone, oxysulfure de carbone, hydrogènes carbonés. Entre ces corps et la vapeur d'eau, la vapeur de soufre, l'hydrogène sulfuré et l'acide carbonique s'établit, en vertu de réactions réversibles, un équilibre mobile où interviennent les températures, et surtout les masses relatives des corps réagissant en chaque lieu.

La présence d'un excès d'hydrogène entrave l'action de la vapeur d'eau et permet la formation d'oxydes métalliques et de silicates au minimum, même en présence de vapeur d'eau, d'hydrogène sulfuré ou de soufre. Si, au contraire, la vapeur d'eau est prépondérante, il se fait des sesquioxydes ; si c'est l'hydrogène sulfuré, il y a formation au rouge, comme je m'en suis assuré (on reviendra plus loin sur ce point important) de sulfures, de sulfosilicates et même d'oxysulfure de carbone, si l'acide carbonique intervient. Cet oxysulfure, rencontrant l'ammoniaque qui provient de l'action de l'eau sur les azotures, donne du sulfocyanate d'ammonium :

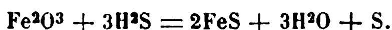


$$COS + 2AzH^3 = Az \; C\text{-}S\text{-}AzH^4 + H^2O.$$

J'ai retrouvé, en effet, avec l'ammoniaque en excès, des traces de sulfocyanures dans les gaz que j'ai extraits des roches primitives, et ne m'en suis pas d'abord expliqué l'origine (*).

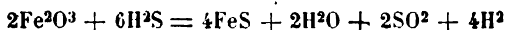
(*) On sait aussi que ce gaz COS donne avec l'ammoniaque de l'oxysulfocarbonate d'ammonium $COSAz^2H^6$ qui, en perdant H^2S, forme de l'urée. C'est là une synthèse organique qui se produit certainement dans les couches moyennes du globe, ce que je suis en train de vérifier.

Si c'est l'hydrogène sulfuré en excès qui intervient, il sulfure les oxydes et dégage de la vapeur d'eau et du soufre :



$$Fe^2O^3 + 3H^2S = 2FeS + 3H^2O + S.$$

Je me suis assuré que l'acide carbonique et la vapeur d'eau elle-même sont, dans ces conditions, décomposés au rouge par le gaz sulfhydrique. Avec le premier, il se forme de l'oxysulfure de carbone et de l'eau. Quant à l'eau elle-même, j'ai observé qu'elle est décomposée au rouge par le gaz sulfhydrique : il en résulte de l'hydrogène libre *et de l'acide sulfureux en abondance*. C'est ce qu'expliquent les deux réactions suivantes :



$$2Fe^2O^3 + 6H^2S = 4FeS + 2H^2O + 2SO^2 + 4H^2$$

et aussi :



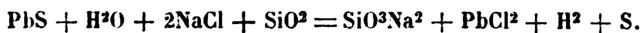
$$2H^2O + H^2S = SO^2 + H^6.$$

Toutes ces réactions, que j'ai nouvellement observées, non sans quelque surprise, montrent comment se fait le passage des sulfures aux oxydes et, réciproquement, quelles sont les sources de l'hydrogène, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfureux, et même de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique, ainsi que la cause du dégagement continu de soufre des solfatares, en raison de la rencontre de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux produits ainsi que je viens de le montrer. On remarquera que, contrairement aux hypothèses jusqu'ici admises, la formation de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux se font dans les profondeurs, *en l'absence complète de l'oxygène libre*, l'eau résultant de la réduction des oxydes et de l'acide carbonique lui-même par l'hydrogène issu des régions incandescentes, l'acide carbonique provenant de l'oxyde de carbone agissant dans les conditions ci-dessus dites,

l'acide sulfureux résultant de l'action de l'hydrogène sulfuré sur la vapeur d'eau au rouge (*).

Il est difficile de ne pas admettre que le chlorure de sodium, autrefois sorti en si grande abondance du foyer terrestre incandescent, ne continue pas à s'en échapper à cette heure sous forme de vapeurs. On le trouve en effet, avec l'acide chlorhydrique, dans toutes les laves et dans les fumerolles les plus chaudes (*Fouque*).

Nous avons montré plus haut que ce sel ne saurait provenir des infiltrations de l'eau de la mer. Directement originaire du noyau central, le chlorure sodique fut à toute époque le véhicule des métaux qu'il transforme en chlorures volatils. Que ces métaux soient libres, qu'ils soient oxydés ou sous forme de sulfures (que la vapeur d'eau transforme, comme on l'a dit, en oxydes), en présence des chlorures alcalins de l'eau et de la silice, ces métaux ou leurs sels passent toujours à l'état de chlorures volatils au rouge, tandis que l'alcali forme un silicate soluble :



$$PbS + H^2O + 2NaCl + SiO^2 = SiO^3Na^2 + PbCl^2 + H^2 + S.$$

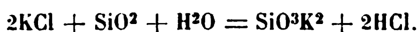
Entraînés à haute température avec les autres gaz et vapeurs formés en même temps, ces chlorures métalliques, tous volatils au rouge, pénètrent, grâce aux pressions internes, à travers toutes les failles terrestres. Aux niveaux supérieurs, quand la vapeur d'eau, jusque-là surchauffée, peut enfin se liquéfier, de nouvelles réactions se produisent : ceux de ces chlorures métalliques qui ne se sont pas encore déposés, restant dissous sous pression dans l'excès d'eau qui les entraînait, subissent dès lors les nouvelles réactions, *en milieu aqueux liquide*, des gaz et

(*) J'ai toujours trouvé qu'un peu d'acide sulfurique accompagne l'acide sulfureux dans mes expériences, même en me mettant soigneusement à l'abri de l'air; d'ailleurs l'acide sulfureux qui peut arriver jusqu'à la surface, dissous dans les eaux volcaniques, ne tarde pas à se transformer, dans les couches superficielles ou à l'air, en acide sulfurique.

des sels qui les accompagnent, acide sulfhydrique, sulfates, carbonates, silicates, etc., qui les changent en composés sulfurés, carbonatés, silicatés, etc., correspondants. En se déposant, grâce à leur faible solubilité dans l'eau où ils se produisent, ces corps vont former les filons métalliques d'origine aqueuse. Tel est le mode de transport apparent de ces composés métalliques le plus souvent fixes et insolubles.

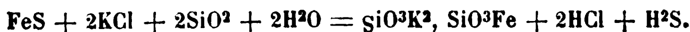
Parmi ces chlorures, les plus volatils, ceux d'étain, de titane, d'antimoine, etc., furent entraînés dès les premiers âges, avec la vapeur d'eau, l'hydrogène sulfuré et les autres gaz, à travers les fissures des terrains primitifs. Ils s'y déposèrent tantôt à l'état d'oxydes (*rutile*, *cassitérite*), tantôt à l'état de sulfures (*stibine*), suivant que l'action de l'eau ou celle de l'hydrogène sulfuré était présente ou prépondérante.

Il y a déjà longtemps que, dans une expérience célèbre, Gay-Lussac et Thénard montrèrent que, lorsqu'on chauffe au rouge vif un mélange d'un chlorure alcalin, de silice et de vapeur d'eau, il se dégage de l'acide chlorhydrique tandis qu'il se fait un silicate alcalin :



$$2KCl + SiO^2 + H^2O = SiO^3K^2 + 2HCl.$$

D'autre part, on a vu plus haut que les sulfures métalliques, en présence de l'eau ou de ses éléments, se changent au rouge en oxydes, et, si la silice est présente, en silicates. Si donc interviennent à la fois les chlorures alcalins, les sulfures ou chlorures métalliques, la silice et l'eau, il se fera, en milieu réducteur, un double silicate avec départ d'acide chlorhydrique et d'hydrogène sulfuré, ou plutôt d'hydrogène et de soufre. C'est ce qu'exprime l'équation suivante dans le cas du chlorure de potassium et du sulfure de fer :

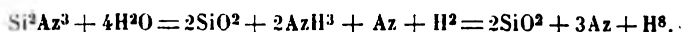


$$FeS + 2KCl + 2SiO^2 + 2H^2O = SiO^3K^2, SiO^3Fe + 2HCl + H^2S.$$

Ainsi se forment, en partant des sulfures, oxydes, chlorures..., de magnésium, fer, aluminium, etc., ces silicates doubles ou triples qui constituent les matériaux mêmes des roches primitives : feldspath, pyroxènes, amphiboles, péridots, etc..., et les micas eux-mêmes, si les fluorures se rencontrent à côté des chlorures.

Les dégagements profonds de gaz hydrogène, d'acide chlorhydrique, d'acide sulfureux, d'hydrogène sulfuré, de vapeurs de soufre, sont donc le phénomène complémentaire de la formation des silicates doubles ou triples qui se reproduisent sans cesse aux dépens des vapeurs métalliques (métaux libres, chlorures, sulfures, oxydes, etc.) qui montent sans cesse du noyau central, phénomènes continus qui se passent dans cette région d'où sortent les laves, et où commencent à se concréter les roches et à se minéraliser les eaux thermales.

On a vu plus haut comment on peut comprendre la genèse de l'eau de nouvelle formation aux dépens de l'hydrogène sorti des régions centrales du globe. Quant à la silice, qui, avec l'eau, est le grand agent de minéralisation, l'hypothèse la plus probable est qu'elle dérive des chlorures, sulfures ou azotures de silicium issus des réactions ignées du noyau terrestre. L'eau (ou ses éléments) décompose ces diverses substances en silice et acides chlorhydrique ou sulfhydrique ; en silice, ammoniaque, azote et hydrogène, s'il s'agit de l'azoture de silicium :



$$Si^2Az^3 + 4H^2O = 2SiO^2 + 2AzH^3 + Az + H^2 = 2SiO^2 + 3Az + H^8.$$

On sait d'ailleurs que cet azoture de silicium résiste aux températures les plus élevées, tant que l'eau n'intervient pas.

Telle nous paraît être pour une part importante l'origine des silicates, de l'azote et de l'ammoniaque que dégagent tous les volcans et que l'on retrouve aussi dans

les eaux thermominérales (*). L'azote de l'atmosphère paraît donc être, avec l'hydrogène, le produit complémentaire de la formation géologique de la silice et des silicates.

Les gaz sortis du noyau central, et les produits volatils originaires des réactions qui donnent naissance aux silicates doubles ou triples des roches profondes, l'hydrogène, l'acide carbonique, la vapeur d'eau, l'oxyde et l'oxysulfure de carbone, le méthane, l'acide sulfureux, la vapeur de soufre, l'ammoniaque, l'azote, l'acide chlorhydrique, tous ces corps mélangés aux vapeurs des chlorures métalliques tendent à s'échapper vers la surface, en vertu de leur force élastique, et à pénétrer les roches déjà solidifiées, mais encore au rouge. Là, grâce aux différences locales dans la nature des principes concrétés et aux variations des composés gazeux qui parcourent ces roches et qui les attaquent, des réactions nouvelles se produisent; elles vont nous expliquer la minéralisation des diverses espèces d'eaux thermales.

J'ai observé, en 1888, que, lorsqu'on fait passer sur des silicates doubles ou triples naturels portés au rouge vif, soit de l'hydrogène sulfuré, soit de la vapeur de soufre mélangée de gaz des marais, soit du sulfure de carbone, tous les silicates, dans ce milieu à la fois sulfurant et réducteur, sont profondément modifiés ; les argiles, le kaolin, le talc, l'alumine pure et la silice elle-même sont fortement sulfurés, le soufre venant en grande partie remplacer l'oxygène dans tous ces composés (**). Avec l'alumine on obtient l'oxysulfure Al^2O^3,Al^2S^3 et

(*) Nous avons vu plus haut que l'oxysulfure de carbone formé en même temps donne avec l'ammoniaque du sulfocyanate d'ammonium et de l'urée grâce auxquels doit disparaître des eaux une partie de l'ammoniaque primitive. On sait aussi que AzH^3 se dissocie au rouge en Az et H^3.

(**) *Compt. rend. Acad. Sciences*, t. CVII, p. 911, et t. CXXXII, p. 740.

le sulfure d'aluminium Al^2S^3 autrefois produit par Frémy (*). Le kaolin m'a donné un sulfosilicate contenant 34 p. 100 de soufre. Avec l'orthose, j'ai obtenu un sulfosilicate double (**) très riche en soufre (27 à 30 p. 100), tandis que la silice se volatilise transformée en partie en sulfure et oxysulfure de silicium (***).

En agissant au rouge sur le silicate sodique résultant, comme il est dit ci-dessus, de l'action de la silice et de la vapeur d'eau sur le chlorure de sodium, l'hydrogène sulfuré donnera donc un sulfosilicate de sulfure de sodium SiS^3Na^2 qui, s'unissant aux silicates alcalino-terreux, en particulier à celui d'alumine, forme un silicate double oxysulfuré. Celui qui répond à l'albite possède la formule $Al^2O^3,Na^2S,3(SiO^2,SiS^2)$ (****).

Produits dans les profondeurs, grâce à la sulfuration des silicates, au rouge vif, par le soufre et l'hydrogène sulfuré, ces sulfosels persisteront dans la roche tant que l'hydrogène sulfuré, le soufre et l'hydrogène au sein desquels ils ont pris naissance resteront prépondérants. Plus loin, soit que l'hydrogène sulfuré et le soufre aient en partie disparu en s'unissant aux matériaux ambiants ou en s'échappant à l'état gazeux à travers les fissures des roches, soit que l'abaissement de la température ne favorise plus l'action sulfurante, soit que l'eau désormais liquéfiée puisse alors agir sur eux, les sulfosilicates for-

---

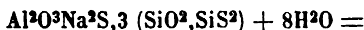
(*) Frémy avait obtenu le sulfure d'aluminium Al^2S^3, de silicium SiS^2, et de bore Bo^2S^3 en faisant passer au rouge la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange de charbon et d'alumine, de silice ou d'acide borique (*Ann. chim. phys.*, 3e série, t. XXXVIII, p. 312).

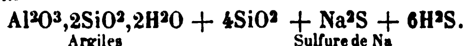
(**) Le sulfosilicate $Al^2O^3,K^2S(SiO^2,SiS^2)$, répondant à l'orthose, demanderait 32,2 de soufre p. 100 au lieu de 30 p. 100 que j'ai trouvé. On voit dans quelle large proportion l'oxygène est remplacé par le soufre dans cette réaction.

(***) *C. Rend. Acad. Sciences*, t. CVII, p. 911, et t. CVIII, p. 1111. C'est à la décomposition de ces sulfures et oxysulfures de silicium que sont dues la *geysersite* et l'*opale*, l'une et l'autre formées avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

(****) Formule que j'ai vérifiée, dans le cas de l'orthose., à 2 p. 100 de soufre près.

més au rouge sont décomposés par l'eau. Comme je l'ai montré directement, il en résulte des sulfures alcalins, de l'hydrogène sulfuré et des silicates insolubles :


$Al^2O^3Na^2S,3\,(SiO^2,SiS^2) + 8H^2O =$
Sulfosilicate répondant à l'albite


$Al^2O^3,2SiO^2,2H^2O + 4SiO^2 + Na^2S + 6H^2S.$
Argiles — Sulfure de Na

Ainsi prend naissance le sulfure alcalin des eaux sulfureuses, eaux sulfurées sodiques, si la vapeur de chlorure de sodium est originairement intervenue dans la formation du silicate primitif ; à la fois sulfurées calciques et sodiques, si les sels de chaux et de soude ont été présents en même temps. Ce dernier cas semble s'être réalisé pour les eaux sulfureuses sodico-calciques de Saint-Gervais ou des Eaux-Bonnes, à la fois sulfurées sodiques et calciques, sulfatées et salées.

Dans mes recherches sur la composition des produits accessoires des granits, porphyres, etc., je n'ai jamais trouvé trace dans ces roches primitives de sulfures solubles, alcalins ou terreux libres préexistants, même quand j'épuisais un kilogramme entier de leur poudre *par de l'eau chaude bouillie et en opérant à l'abri de l'air* (*). Au contraire, si je chauffais avec de l'eau à 280-300°, en tubes scellés préalablement vides d'air, 20 à 25 grammes de poudre de granit, par exemple, la décomposition par l'eau des sulfosilicates toujours contenus en faible proportion dans ces roches m'a donné *une eau sulfureuse alcalino-sodique* artificielle de tous points comparable aux eaux des Pyrénées ou du Caucase. Puisque la poudre de granit épuisée à l'eau tiède, dans le vide, ne fournit pas trace de sulfures solubles, il a donc bien fallu que le sulfure alcalin latent, ainsi cédé à l'eau à 300° dans l'expérience précédente, fût uni aux autres oxydes

(*) *Compt. Rend. Acad. Sciences*, 1902, t. CXXXII ; p. 740 : *Origine des eaux thermales sulfureuses.*

et silicates. Il y est sous cette forme de ces sulfosilicates insolubles que j'ai montré se former au rouge par l'action du gaz sulfhydrique sur les silicates naturels, conditions qui se sont réalisées, ainsi que je l'ai dit plus haut, au moment de la concrétion des roches profondes. Ce sont les petites quantités encore persistantes de ces sulfosilicates que l'eau, plus haut liquéfiée, décompose, quand elle agit sur ces roches, en donnant un sulfure alcalin, de l'hydrogène sulfuré et des silicates terreux(*).

Voici, d'ailleurs, les analyses de deux eaux sulfureuses que j'ai obtenues par la simple attaque de la poudre de granit par l'eau à 300°. Ces analyses montrent l'analogie complète de nos eaux sulfureuses de granit et des eaux sulfureuses thermales naturelles. Tous les nombres sont rapportés au litre.

	Eaux sulfureuses du granit		Eaux naturelles	
	I	II	Barèges (Hᵗᵉˢ-Pyrén.)	Bagnères-de-Luchon
Sulfure de sodium(**)......	$0^{gr},108$	$0^{gr},210$	$0^{gr},042$	0,054
— de potassium.......	trace	trace	trace	trace
Silicates divers............	faible quantité		non dosés	0,038
Chlorures et sulfates alcalins; sels de Fe, Mg, Ca........	faible quantité		0,045	0,119
Hydrogène sulfuré libre.....	$4^{cc},3$	$9^{cc},4$	»	trace
Acide carbonique..........	$6^{cc},8$	»	»	trace
Azote (avec argon)..........	$2^{cc},3$	non dosé	4^{cc}	non dosé
Ammoniaque, matière organ.	trace	trace	trace	0,038
Silice libre................	trace	trace	trace	trace

(*) Ce sont ces sulfosilicates de la roche primitive qui, lorsqu'on chauffe directement dans le vide la poudre de granit, de porphyre, etc., donnent, grâce à la rencontre de la vapeur d'eau mise en liberté et de l'hydrogène sulfuré qui se forme, le sulfure soluble que l'on trouve dans le résidu de la poudre de ces roches après qu'on l'a portée au rouge dans le vide.

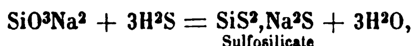
(**) La quantité de sulfure de sodium et d'hydrogène sulfuré, plus grande dans nos eaux artificielles que dans les eaux sulfureuses naturelles, tient à la proportion de poudre de granit que nous avons employée. Cette quantité de sulfures eût été deux fois moindre si, pour la même masse d'eau, nous eussions employé deux fois moins de poudre de roche.

On voit que, dans nos eaux sulfureuses produites par la simple action de l'eau à 300° sur le granit en poudre, nous avons trouvé, à côté *de sulfure de sodium, une trace seulement de sels de potassium*, de l'hydrogène sulfuré libre, comme dans plusieurs eaux sulfureuses chaudes ou froides connues, de faibles quantités de chlorures, sulfates et silicates solubles, une petite proportion de sels de chaux ou de magnésie, des traces de sels ferreux et ammoniacaux, un peu de matière organique, de l'azote, de l'acide carbonique libre. Nos eaux sont donc de tous points semblables aux eaux sulfureuses naturelles.

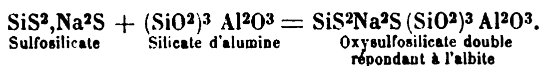
Puisqu'en attaquant la poudre de granit par l'eau à 300° le sulfure de sodium, qui n'y préexistait pas à l'état libre, apparaît à l'*exclusion du sulfure de potassium*, il faut bien que le sulfosilicate qui donne naissance à ce sulfure de sodium ne provienne pas originairement de l'action des gaz sulfurés sur l'orthose du granit qui eût donné un sulfosilicate potassique et non sodique. Le sulfosilicate alcalin dont on ne trouve que de faibles quantités dans le granit et que l'eau décompose pour donner du sulfure de sodium n'a donc pu provenir originairement que de l'action de l'hydrogène sulfuré ou du soufre au rouge sur un silicate sodico-alumineux ou calcique,et ce silicate a été formé lui-même par l'action de l'hydrogène sulfuré et de l'eau sur le chlorure de sodium et les silicates de sesquioxydes, grâce à la suite des réactions suivantes :



puis :



enfin :



Ainsi formé au rouge par l'action des vapeurs de sel marin, d'hydrogène sulfuré et d'eau venues des profondeurs sur les silicates terreux, cet oxysulfosilicate sodico-alumineux alla donc imprégner en faibles proportions les roches cristalliniennes essentiellement potassiques. Que plus tard, dans les couches supérieures, l'eau intervienne à l'état liquide, ce sulfosilicate sodico-alumineux sera décomposé en donnant de l'argile, de la silice et du *sulfure de sodium*, mais ce dernier toujours en faible quantité, car il ne dérive que du sulfosilicate sodique, qui n'est qu'une partie très accessoire de ces roches essentiellement potassiques.

Ainsi s'expliquent ces deux caractères communs à toutes les eaux thermales sulfureuses naturelles : d'une part, d'être à peu près exclusivement sodiques, quoique sortant de terrains essentiellement potassiques(*); de l'autre, de ne jamais contenir le sulfure soluble qu'à l'état de faibles quantités.

On vient de rappeler que, suivant l'observation déjà bien ancienne de Gay-Lussac et Thénard, en agissant au rouge sur le chlorure de sodium, la silice et l'eau donnent du silicate sodique (origine première de ces sulfosilicates) et de l'acide chlorhydrique. Celui-ci s'échappe au rouge, grâce à sa volatilité, et nous le rencontrons dans tous les gaz volcaniques. Plus tard, en se dissolvant dans les eaux après qu'elles ont pu se condenser, il donnera la silice et les grès en agissant à température

(*) On pourrait croire trouver une explication de ces faits en admettant que l'hydrogène sulfuré, en agissant à chaud sur les roches à feldspath, attaque le silicate sodique (toujours, en effet, en faible quantité dans ces roches) plus facilement que le silicate potassique, d'où la production d'eaux plus spécialement sodiques grâce à la décomposition facile de ce sulfosilicate. Mais je me suis assuré que, lorsqu'on chauffe la poudre de granit avec de l'hydrogène sulfuré vers 300°, on obtient une eau sulfureuse alcaline, il est vrai, mais qui contient, presque par parties égales, les sulfures de potassium et de sodium et non le sulfure de sodium à peu près exclusivement.

relativement basse sur un grand nombre de silicates qu'il transforme en chlorures. Quant aux silicates alcalins qui se sont formés au rouge, ils sont fixés, comme on l'a vu, par les silicates alcalino-terreux ou terreux résultant des réactions semblables à celle qui donne ce silicate sodique. Mais une partie de ce dernier sel, continûment formé grâce aux apports des vapeurs de chlorure de sodium venues des profondeurs, reste dans la roche primitive. On peut en donner la preuve : en reprenant la poudre de granit par l'eau tiède, j'ai obtenu directement une eau *silicatée sodique* contenant 0gr,300 de silicate de soude par litre pour un résidu total de 0gr,906 que l'eau avait dissous (*). Ce résidu était formé d'un peu de silice, de sulfates, carbonates, chlorures..., de calcium, magnésium, fer, *avec une trace seulement* de borates et de sels de potassium. Cette dernière constatation est d'autant plus inattendue que le granit est essentiellement potassique. La production de cette eau silicatée sodique formée dans des conditions si simples, eau tout à fait analogue aux eaux thermales silicatées naturelles, explique parfaitement la genèse des eaux silicatées chaudes telles que celles de Plombières, Bains, Néris, Mont-Dore, Gastein, etc.

Produit, comme on l'a déjà dit, par l'action au rouge vif de la vapeur d'eau sur le chlorure de sodium en présence de la silice, le silicate de sodium, formé dans les profondeurs, y est soumis à l'action de l'acide carbonique toujours présent et sous pression. Ce gaz ne saurait toutefois décomposer ce silicate au rouge ; mais, quand la température s'abaisse, aussitôt que, s'éloignant du foyer central, la vapeur d'eau, se liquéfiant enfin, peut dissoudre ce sel jusque-là simplement entraîné par elle, l'acide carbonique chasse de ce silicate la silice qu'il précipite en

(*) Au moyen de l'eau à 60°, on enlève à la poudre de granit *exclusivement du silicate sodique*. Ce silicate n'est donc pas celui qui a pu être emprunté au feldspath, qui est potassique.

vertu des lois de Berthollet, et donne du bicarbonate sodique :



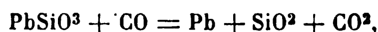
$$SiO^3Na^2 + 2CO^2 + H^2O = SiO^2 + 2CO^3NaH.$$

Telle est l'origine des eaux bicarbonatées alcalines et à la fois des dépôts si abondants de silice qui accompagnent ces eaux jusqu'à leur émergence. Mais, si l'acide carbonique attaque facilement le silicate de sodium en présence de l'eau dès que celle-ci s'étant liquéfiée peut dissoudre le silicate alcalin, je n'ai pas pu réussir à obtenir des eaux alcalines carbonatées dans les expériences où je tentais l'action continue à 150° de l'eau chargée d'acide carbonique sur les silicates doubles ou triples des roches primitives (feldspaths, micas, péridots, etc.). Ceci explique qu'au bicarbonate sodique des eaux bicarbonatées alcalines dont on vient de voir la genèse, ne s'ajoutent que de très faibles proportions de bicarbonate de potassium ou de lithium dus à l'action de l'acide carbonique sur les feldspaths potassiques ou lithiniques.

L'origine principale de l'acide carbonique des eaux minérales, de celui qui imprègne toutes les roches et de celui aussi qui se rencontre dans l'atmosphère et qui a fourni la totalité du carbone fixé par les plantes et les animaux, doit être recherchée, comme on l'a déjà dit, dans les émanations directes du foyer central(*). Remarquons, en effet, que, depuis le commencement des âges géologiques, les dégagements d'acide carbonique ont été continus et énormes. Ils ont versé dans l'atmosphère les 3 dix-millièmes de ce gaz qu'on y trouve, soit le poids de 570000 kilogrammes par kilomètre cube d'air.

(*) On en extrait toujours une certaine quantité des roches primitives soumises au rouge dans le vide. Il y existe partie sous forme d'inclusions, partie à l'état de carbonates. Mais on a vu que l'acide carbonique vient surtout du foyer central du globe sous forme d'oxyde de carbone qui se transforme d'abord en COS, puis en $CO^2 + H^2S$ au contact de la vapeur d'eau.

Encore à cette heure, de toutes les failles en rapport direct ou indirect avec les volcans éteints ou en activité, de tous les terrains, de tous les sols, des sources, des geysers, des volcans, de la surface du sol tout entier, s'exhale un flot continu d'acide carbonique. Ce gaz imprègne toutes les roches; il est dissous dans l'eau des mers; il s'accumule dans les profondeurs des océans. Il se fixe sur les terrains de sédiment en train de se déposer au fond des eaux. Il semble donc, en raison de son immensité même, que ce dégagement continu a pour origine principale les réactions qui se poursuivent dans la masse centrale incandescente du globe. On peut faire diverses hypothèses sur son origine. On peut admettre qu'il vient de l'oxyde de carbone uni au fer du noyau central. En se dégageant peu à peu, ce gaz passerait, en présence du soufre, à l'état d'oxysulfure que la vapeur d'eau décompose plus loin en acide carbonique et hydrogène sulfuré. On sait aussi que l'action des carbures sur les oxydes métalliques donne de l'oxyde de carbone qui se change indirectement en acide carbonique grâce aux réactions qu'on vient de rappeler. Ces carbures, ou l'oxyde de carbone qui en provient, réduisent les silicates métalliques et la silice elle-même au rouge blanc :



$$PbSiO^3 + CO = Pb + SiO^2 + CO^2,$$

mais on ne sait laquelle de ces hypothèses se réalise, et la continuité de cet immense dégagement d'acide carbonique qui se prolonge depuis des milliers de siècles jette de l'obscurité sur les origines de ce gaz.

On a vu qu'en agissant sur le silicate sodique dissous dans l'eau, cet acide carbonique donnait, en même temps qu'un dépôt de silice, le bicarbonate de sodium des eaux alcalines. S'il agit sur des silicates à la fois sodiques et calciques, tels que l'analcime, le labradorite, l'oligoclase..., cet acide pourra donner naissance à des eaux à la fois

sodiques et calciques, telles que celles de Royat, La Malou, Carlsbad, Ems. Quant à la silice formée en même temps, elle restera en partie dissoute dans ces eaux, et formera à leur émergence ces dépôts de silice ou ces travertins calcaires des eaux bicarbonatées sodiques et sodico-calciques.

Les eaux thermales chlorurées sembleraient assurément pouvoir résulter du lavage des couches salines des terrains profonds. Mais les eaux salées les plus chaudes, celles à température constante, celles qui s'écoulent des failles volcaniques, ou en rapport avec la venue au jour des roches ayant cette origine, semblent se former bien plutôt par entraînement, avec la vapeur d'eau, des exhalaisons de chlorure de sodium issu du foyer central. Ce qui nous fait penser que cette origine éruptive est probable, c'est que les eaux thermales chlorurées à haute thermalité contiennent le plus souvent, en même temps que le chlorure sodique, d'autres chlorures métalliques tels que le cuivre (*Bourbonne*, *Balaruc*) ; ou des métalloïdes, tels que le bore (*Salsomaggiore*, *Balaruc*, *Carlsbad*, *Wiesbaden*, *Aix-la-Chapelle*) ; ou l'arsenic (*La Bourboule*, *Bou-Châteur*, *Carlsbad*) ; le brome et l'iode (*Kreuznach*, *Heilbrünn*, *Challes*), quelquefois des sulfures ou de l'acide sulfhydrique (*Uriage*, *Allevard*, *Challes*, *Aix-la-Chapelle*, *Schinznach*), autant de principes accessoires caractéristiques des émanations volcaniques et non pas des dépôts de sel gemme. C'est aussi cette origine centrale qui explique l'association si fréquente du sel marin avec les silicates et carbonates sodiques, sels dont on a vu plus haut la source commune, association qu'on rencontre si souvent dans les eaux thermales salées (*Carlsbad*, *Ems*, *Saint-Nectaire*, *Royat*, *la Bourboule*, *Nauheim*, *Tarasp*, *Cazamicciola...*) et toujours avec exclusion presque complète de sels de potasse qu'on rencontre cependant dans les eaux de mer.

Dans les couches de sel gemme dues à l'évaporation d'anciens lacs ou étangs marins, l'argon, l'ammoniaque, les chlorures de cuivre ne se déposaient pas. La silice, le fer, la chaux, les fluorures alcalino-terreux, quand ils sont une fois déposés, ne se dissolvent plus sensiblement. Si les eaux thermales salées ou alcalines contiennent ces principes en solution, c'est qu'ils y arrivent très probablement des profondeurs ignées. L'arsenic, le fer, le bore, le fluor, souvent en proportions notables dans ces eaux, sont chacun caractéristiques de cette origine profonde, et chacun de ces éléments semble exclure l'hypothèse de la formation des eaux salées chaudes par lixiviation de couches ou terrains salifères anciens d'origine marine. Au contraire, les sources salées froides paraissent résulter le plus souvent de l'action des eaux météoriques sur les couches de sel gemme. On en a découvert des bancs dans les régions des sources salées de Salins, Salies-de-Béarn, Dieuze, Niederbronn, Dax.

Les sels ammoniacaux ont été signalés dans beaucoup d'eaux thermales, en particulier dans les eaux sulfureuses (*Eaux-Bonnes*, *Labassère*), bromurées et chlorurées (*Wiesbaden*, *Salsomaggiore*), fluorées et arseniées (*Plombières*). On sait que l'ammoniaque se rencontre dans tous les gaz volcaniques ; il parait originaire de la décomposition des azotures de bore ou de silicium, peut-être aussi de quelques azotures métalliques. A sec, ces combinaisons résistent aux plus hautes températures, mais l'eau les décompose en donnant les oxydes correspondants, de l'ammoniaque ou de l'azote, et de l'hydrogène. Je n'ai pas extrait directement ces azotures des granits, porphyres, ophites, etc., que j'ai étudiés, mais j'ai constaté que ces roches donnaient toutes de l'ammoniaque, de l'azote, et un peu de sulfocyanate d'ammonium, quand je les chauffais au rouge dans le vide. En attaquant le granit en poudre par de l'acide phosphorique, j'ai obtenu

$0^{gr},023$ à $0^{gr},0180$ d'ammoniaque pour 100 grammes de roche. D'ailleurs O. Silvestri paraît avoir retiré directement l'azoture de fer Az^2Fe^5 des laves de l'Etna (*). Par la vapeur d'eau au rouge, ce composé donne de l'oxyde de fer magnétique, de l'ammoniaque et de l'hydrogène. L'azoture de bore et celui de silicium produisent dans les mêmes conditions de l'acide borique, de la silice, de l'ammoniaque et de l'azote.

Telle est l'origine de l'ammoniaque des eaux minérales, des volcans et des lagoni à acide borique où l'on trouve toujours de l'ammoniaque (*J.-B. Dumas*). La distillation au rouge des roches primitives suffit d'ailleurs à la faire apparaître. Une partie va se dissoudre dans les eaux thermales; une autre s'unit, ainsi qu'on l'a déjà dit, au gaz oxysulfure de carbone; une autre se dédouble en hydrogène et azote libre.

Tous ces gaz ont été signalés dans les eaux thermales : l'hydrogène (*Bath*, *Porretta*), l'oxysulfure de carbone (*Parad*, *Harany*), l'azote dans une foule d'eaux sulfureuses. Dans les Apennins, en Emilie, les sources de la Porretta dégagent du gaz méthane mêlé d'hydrogène, d'azote et d'acide carbonique. Ce sont ces mêmes gaz que j'ai extraits au rouge des roches profondes.

Presque toutes les sources de la région des Apennins dégagent du gaz des marais et de l'hydrogène. Il en est de même de celles d'Aix-la-Chapelle (Prusse rhénane); ce sont ceux aussi qui accompagnent les dégagements volcaniques. Ils viennent donc une fois encore appuyer la démonstration de l'origine ignée de ces eaux thermales.

(*) *Poggend. Ann.*, t. XCVII, 665.

V. — *Gaz des eaux thermales appartenant à la famille de l'azote.*

Parmi les gaz que dégagent les eaux minérales, il en est qui, malgré leur faible masse, nous offrent un intérêt très particulier au point de vue des indications qu'ils peuvent nous fournir sur leur origine bien plus que sur celle des eaux qu'ils accompagnent, car ces gaz, en vertu de leur libre expansion, peuvent provenir de réactions lointaines et s'être ensuite simplement dissous dans les eaux qui les véhiculent.

Les principaux gaz des eaux thermales chaudes sont l'acide carbonique et l'azote avec ses satellites, l'argon, le néon, etc., auxquels il faut joindre l'hélium.

J'ai dit plus haut que, dans les gaz accessoires extraits par le vide et au rouge des roches cristalliniennes, j'ai toujours trouvé de l'azote et de l'argon. Le premier de ces corps provient des azotures, ainsi qu'on vient de le dire. Quant à l'argon, qui l'accompagne toujours, et quelquefois avec des traces d'hélium, il est tout naturel de penser qu'il a, lui aussi, pour origine la dissociation, par la chaleur et la dépression, des argonures (et héliures) autrefois formés en faible proportion et inclus dans la roche sous ces pressions de plusieurs milliers d'atmosphères où les principes constitutifs de ces roches ont cristallisé.

L'azote, et les gaz de sa famille longtemps confondus avec lui, se rencontrent, avec l'acide carbonique, dans un grand nombre d'eaux thermales. Les eaux sulfureuses de Panticosa (Pyrénées espagnoles) fournissent, de ce gaz brut, 20 centimètres cubes par litre; Cauterets, 26 à 29 centimètres cubes ; les eaux chlorurées sodiques d'Inselbad, 106 centimètres cubes. Sur 100 volumes de gaz des eaux d'Aix-la-Chapelle, 66 à 82 sont formés d'azote brut, etc. Or on sait, depuis les mémorables découvertes

de Sir W. Ramsay et les recherches qui ont suivi, que cet azote brut des eaux minérales contient le plus souvent de l'argon, du néon et même de l'hélium. Dans le gaz qui s'échappe en grosses bulles de la source de Maizières, dans le Morvan, M. Moureu signalait, dès 1896, environ 8 pour 100 d'argon et d'hélium. Le même savant a trouvé l'hélium dans la source vieille d'Eaux-Bonnes, dans les gaz des eaux de Plombières, Bains, Luxeuil, Néris, Vichy, Salins-Moutiers, Eaux-Chaudes; l'argon, dans celles de Panticosa, de Plombières, de Gastein. MM. Troost et Ch. Bouchard ont indiqué l'hélium dans les gaz des sources de Cauterets; Desgrez, dans celles de Bagnoles de l'Orne; M. Dewar a signalé le néon dans les eaux de Bath, en Angleterre, et M. Moureu dans celles de Maizières et dans la plupart des sources à gaz azote qu'il a examinées.

Tous ces gaz, longtemps confondus avec l'azote, ne sauraient provenir de l'atmosphère où ils n'existent pas en quantités relativement aussi grandes. L'hélium en particulier ne s'y trouve qu'à l'état de faibles traces. Tous ces gaz proviennent des régions centrales du globe, régions encore incandescentes d'où nous vient, comme nous l'avons montré, l'hydrogène qu'ils accompagnent; ils se dissolvent ensuite dans l'eau que ce dernier élément forme en s'oxydant.

On sait aujourd'hui qu'à côté de ces gaz existe souvent dans ces eaux l'*émanation* de ce métal encore bien mystérieux, le radium, découvert par M. Curie. Or MM. Ramsay et Soddy ont montré que cette *émanation*, véritable gaz luminescent, se change assez rapidement en hélium signalé dans beaucoup d'eaux chaudes ou froides et que l'on retrouvera sans doute dans les émanations volcaniques après l'avoir découvert d'abord dans l'atmosphère du Soleil. C'est ainsi que circulent de l'intérieur vers l'extérieur, en partant, semble-t-il, de l'uranium et arrivant à l'hélium et à l'hydrogène, les matériaux les plus inaccessibles de

la masse terrestre. Ils viennent jusqu'à nous avec l'eau des sources chaudes ou froides. Arrivés à la surface, peut-être recommencent-ils un nouveau cycle.

A propos des gaz des eaux minérales chaudes, une objection pourrait être opposée à la démonstration que nous pensons avoir faite de l'origine rocheuse de la plupart des eaux thermales. Les phénomènes volcaniques sont toujours accompagnés d'une violente émission de produits gazeux dont nous avons vu les origines. Ils sortent brutalement, abondamment, par les cratères et les fissures volcaniques, avec la vapeur d'eau et les laves. Il semblerait donc qu'on dût s'attendre à ce que les eaux minérales chaudes, si elles ont même origine, vinssent au jour accompagnées d'émissions violentes de gaz hydrogène, acide sulfureux, acide carbonique, azote, etc., que l'on constate à chaque éruption.

On voudra bien remarquer qu'en effet, assez souvent, ces gaz se dégagent avec abondance des eaux thermominérales et que ce sont toujours les gaz volcaniques, et eux seuls, qu'on rencontre dans ces eaux: l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, l'azote, quelquefois le méthane, l'oxysulfure de carbone. Mais, comme nous l'avons expliqué dans ce mémoire, les sources thermales ne répondent pas au stade d'échauffement explosif des roches les plus profondes, mais bien à celui de leur distillation. Dans les failles que parcourent les vapeurs venues des fonds, au cours de leur long trajet les substances métalliques les plus lourdes se sont condensées d'abord, le chlorure de sodium ensuite, ainsi que les autres sels peu volatils. A mesure qu'elle se rapprochait de la surface terrestre, la vapeur d'eau elle-même a fini par se liquéfier, ne conservant dissous que les sels les plus solubles et une partie des gaz. La pression diminuant sans cesse avec la remontée, les gaz que l'eau dissolvait sous une plus forte pression se dégagent en partie, se réunissant à ceux qui sont déjà libres. Grâce

à leur légèreté, ces gaz s'élèvent au-dessus de la colonne d'eau thermale et tendent à s'échapper par toutes les fissures et pores des roches ambiantes. Mais, si les moindres pertuis suffisent à les laisser écouler, il n'en est pas de même de l'eau déjà liquéfiée ; on sait, en effet, que les gaz et l'eau ne peuvent passer à la fois à travers les fentes et tubes capillaires même sous forte pression. Seuls les gaz filtreront donc facilement à travers les fissures les plus étroites et atteindront le sol. L'eau ne suivra que les failles de quelque importance, et n'arrivera à la surface qu'avec l'excès des composés gazeux dont elle s'était sursaturée et que la diminution de pression continue à en dégager à l'émergence.

De cette exhalation des gaz d'origine profonde jusques au sol et à l'atmosphère, surtout dans les pays riches en sources thermales, nous avons donné plus haut la preuve pour l'acide carbonique. Quant à l'hydrogène, le plus abondant après lui, il est versé dans l'air par toutes les fissures de la croûte terrestre. En effet, d'une part, j'ai démontré que ce gaz hydrogène existait toujours dans l'air recueilli à la surface des plaines, des montagnes ou de la mer ; de l'autre, on a établi que, dans la haute atmosphère, l'hydrogène fait complètement défaut au lieu de s'y accumuler comme cela devrait être en raison de sa densité. En particulier, la lumière de l'aurore boréale ne contient plus trace des raies caractéristiques de l'hydrogène. Cette remarque, paradoxale en apparence, a été expliquée par l'observation récente que la lumière directe du soleil suffit à combiner lentement l'hydrogène à l'oxygène de l'air pour reformer de l'eau. Perpétuellement appelé par sa densité dans les hautes régions de l'air, où, grâce à l'illumination solaire, il disparaît, il faut bien, pour expliquer la présence constante de l'hydrogène dans les couches inférieures de l'atmosphère, que ce gaz soit continûment renouvelé, exhalé du sol terrestre. Il y arrive des

profondeurs, soit qu'il s'y forme directement, soit qu'il y naisse peut-être en vertu de transformations d'éléments que nous soupçonnons à peine. Quant à l'oxysulfure de carbone et au gaz sulfhydrique qui l'accompagnaient, ils ont été détruits en grande partie en vertu des réactions analysées dans ce mémoire, et particulièrement grâce à l'intervention de la vapeur d'eau qui les change en acide carbonique, acide sulfureux et soufre sans qu'intervienne aucunement l'oxygène emprunté à l'atmosphère.

VI. — *Conclusions.*

La génèse et l'émergence des eaux thermales est une forme atténuée des phénomènes éruptifs. L'éjection, par les volcans, de laves ou de boues, comme la venue des eaux chaudes, est provoquée par la destruction plus ou moins subite de l'équilibre mécanique et chimique qui préside à l'état des roches primitives dans les régions profondes où elles atteignent le rouge. Grâce à la contraction continue de la croûte terrestre, à l'accroissement irrégulier de ses couches sous les continents et sous le bassin des mers, à l'ascension plus ou moins puissante des laves sous-jacentes que cette pression tend à injecter à travers les failles des terrains primitifs, cet équilibre se rompt brusquement par places à des époques essentiellement irrégulières. De l'injection brutale des matières fondues à travers les fractures occasionnées par ces débâcles, résulte, suivant le mécanisme que j'ai analysé dans ce travail, la production rapide d'un énorme volume de vapeur d'eau et de gaz qui tendent à s'échapper au dehors, avec les laves, par toutes les fentes et conduits de moindre résistance. Ainsi se produit l'éruption volcanique. Si, au contraire, résistant aux ruptures, les roches profondes sont lentement réchauffées au contact des laves; si, au lieu d'être injectées brusquement dans les

cassures et anfractuosités récentes, les matières fondues ne viennent que baigner pour ainsi dire le pied des roches déjà concrétées, les réchauffant surtout par conductibilité, dans ce cas celles-ci ne perdent plus que lentement leur eau de constitution ; mais, dès qu'elle est libre, cette eau attaque les matériaux ambiants et produit en abondance des vapeurs et des gaz qui tendent à repousser et éloigner momentanément le flot des laves remontantes. Plus tard les produits gazeux formés s'étant échappés avec la vapeur d'eau vers les régions supérieures, la remontée des laves se reproduira. De là ces pulsations rythmiques, qu'on a remarquées dans la sortie de beaucoup d'eaux thermales, pulsations dues aux réchauffements et refroidissements relatifs provoqués par l'oscillation des laves qu'éloignent momentanément la détente des gaz et des vapeurs brusquement formés. Grâce à ces oscillations, l'eau distille des roches les plus profondes quand les laves remontent, et peut leur être restituée lorsque, grâce aux laves qui redescendent et à la détente des vapeurs formées, le milieu tend à se refroidir.

Des profondeurs du globe s'échappe continûment de l'hydrogène. Il emprunte l'oxygène qui lui est nécessaire pour former de l'eau aux matériaux fondus qu'il réduit ; cette eau s'unit plus loin aux silicates constitutifs des roches déshydratées par le feu et s'échappe en partie au dehors.

Nous avons analysé dans ce mémoire les multiples réactions que la vapeur d'eau, dès qu'elle est libre, produit au rouge au contact des principes rocheux ou des vapeurs salines et métalliques venues des zones incandescentes. Nous avons montré comment cette eau modifie les chlorures, les sulfures, l'hydrogène sulfuré, les oxydes libres ou sous forme de silicates, le soufre, etc., et comment les produits formés : acide chlorhydrique, acide sulfurique, oxysulfure de carbone, silice, etc., réagissent

entre eux sur les roches et sur l'hydrogène, l'oxyde de carbone et les vapeurs métalliques venues des profondeurs.

A la haute température de ces régions, les vapeurs métalliques et salines, la vapeur d'eau et les gaz, dus à ces actions chimiques ou qu'apportent les exhalaisons centrales, tendent à s'échapper, à travers toutes les fentes des terrains déjà concrétés. Les vapeurs métalliques se déposent d'abord dans les failles les plus profondes; les vapeurs salines ensuite. Quant à la vapeur d'eau, elle ne se liquéfie que plus tard dans les régions beaucoup moins chaudes, laissant d'abord cristalliser, au cours de son long trajet, la majeure partie des sels que sa vapeur entraînait, et expulsant l'excès des gaz qui l'accompagnaient. Désormais constituée avec ses sels et ses gaz résiduaires à l'état d'eau thermominérale, elle ne changera plus sensiblement de composition jusqu'à son émergence.

C'est ainsi que, sous forme d'éruptions volcaniques, de volatilisations et précipitations de principes métalliques filoniens, de sources minérales, d'écoulement continu à la surface du sol des gaz acide carbonique et hydrogène, et sans doute aussi d'azote, d'argon et de méthane, s'établit un vaste système de circulation qui, depuis le commencement des temps géologiques, amène du dedans au dehors du globe une partie des matériaux terrestres les plus profonds, tandis qu'en sens inverse les constituants de l'atmosphère et de l'hydrosphère, les eaux météoriques et celles des océans, aussi bien que l'oxygène qu'elles dissolvent, sont entraînés vers les profondeurs par la pesanteur, la capillarité et les actions chimiques. Fixée par les matériaux des roches qu'avait déshydratés le feu, l'eau ne revient plus à la surface, sous forme de sources thermales, que si le réchauffement de la roche dans la constitution de laquelle elle est entrée détruit la stabilité de ses combinaisons.

Mais, aussitôt cette température atteinte, l'eau rede-

venue libre réagit sur les matériaux ambiants, se minéralise aux dépens des principes ambiants, ou de ceux qu'elle reçoit des émanations centrales, et se spécialise définitivement suivant les hasards de l'intervention de ces trois principaux facteurs : la masse de vapeurs minéralisantes venues des régions ignées en chacune des régions où naissent ces eaux, la composition des roches au milieu desquelles elles se forment, enfin la nature des conduits souterrains qu'elles parcourent depuis leur lieu d'origine jusqu'au point où elles arrivent au jour.

BULLETIN.

STATISTIQUE DE L'INDUSTRIE MINÉRALE DE L'ITALIE EN 1904.

1° *Production des mines.*

NATURE DES PRODUITS	QUANTITÉS	VALEUR	PRIX moyen	NOMBRE d'ouvriers
	tonnes	francs	fr. c.	
Minerai de fer	409.460	5.296.042	12,93	1.639
— de manganèse	2.836	86.630	30,54	75
— de cuivre	157.503	3.086.401	19,60	2.968
— de zinc	148.365	18.205.513	122,71	14.681
— de plomb	42.846	5.591.269	130,50	
— de plomb, zinc et cuivre	2.953	82.093	27,80	74
— d'argent	143	151.135	1.056,89	124
— d'or	1.540	22.980	14,92	67
— d'antimoine	5.712	177.384	31,05	279
— de mercure	60.403	1.320.020	21,85	869
— d'arsenic	80	6.400	80,00	3
Pyrite de fer et de cuivre	112.004	1.763.048	15,74	1.108
Combustibles minéraux	362.151	2.975.225	8,21	3.282
Minerai de soufre	3.539.444	41.582.108	11,75	32.081
Sel gemme	18.638	346.769	18,60	385
Sel de sources	11.878	345.551	29,09	
Pétrole brut	3.543	1.053.294	297,29	548
Gaz hydrocarburé	2.551.396 m^3	86.604	0,034	
Eaux minérales	30.955 tonn.	412.130	13,31	
Roches asphaltiques	111.390	1.530.528	13,74	1.136
Bitume brut	510	65.200	127,84	97
Alunite	8.000	48.000	6,00	73
Acide borique	2.624	734.720	280,00	453
Sulfate de soude	170	5.100	30,00	11
Graphite	9.765	230.790	23,63	194
Totaux	....	85.204.934	....	60.147

NATURE DES PRODUITS	QUANTITÉS	VALEUR	PRIX moyen	NOMBRE d'ouvriers
2° Production des usines métallurgiques et minéralurgiques.				
	tonnes	francs	fr. c.	
Fonte	89.340	7.712.745	86,33	1.759
Fonte de 2e fusion	23.258	4.760.779	204,69	
Fer	181.335	37.939.717	209,22	
Acier	177.086	40.495.149	228,67	17.039
Tôles étamées	16.465	7.844.200	476,42	
Cuivre	11.873	22.482.755	1.893,60	2.683
Zinc	189	106.065	561,19	
Plomb	23.475	6.798.477	289,60	569
Argent	24.943 kg	2.367.194	94,90	
Or	10 kg	28.537	2.853,70	
Etain	15 tonn.	45.000	3.000,00	22
Antimoine	836	361.450	432,35	73
Mercure	352	1.997.600	5.675,00	220
Agglomérés de charbon minéral	887.900	24.049.400	27,08	1.293
Agglomérés de charbon végétal	15.710	1.102.425	70,17	
Soufre brut	527.563	50.470.343	95,67	5.790
Soufre raffiné	163.695	18.089.020	110,50	538
Soufre en poudre	164.366	20.083.216	122,18	1.078
Sel marin	433.810	3.005.066	6,93	2.868
Asphalte et bitume	33.717	1.005.806	29,83	256
Pétrole, benzine, etc	11.938	2.583.253	216,39	
Gaz d'éclairage — Gaz	244.832.974 m3	42.942.905	0,17	6.159
Gaz d'éclairage — Produits secondaires — coke	607.297 tonn.	18.674.434	30,75	
Gaz d'éclairage — Produits secondaires — goudron	25.503	749.186	29,38	
Produits de l'élaboration du kaolin (kaolin, feldspath, quartz)	2.400	60.000	25,00	26
Amiante travaillé	1.500	1.730.550	1.153,70	524
Barytine	360	25.800	71,67	17
Graphite	8.765	298.571	34,06	51
Talc	6.740	283.080	42,00	63
Marbre	18.700	344.250	18,41	125
Totaux	....	318.436.973	....	41.153

(*Extrait de la* Rivista del Servizio minerario nel 1904.)

PRINCIPES THÉORIQUES
DES
MÉTHODES D'ANALYSE MINÉRALE
FONDÉES SUR LES RÉACTIONS CHIMIQUES

(*Suite et fin*) (*)

Par M. G. CHESNEAU, Ingénieur en Chef des Mines,
Professeur d'analyse minérale à l'Ecole nationale des Mines.

CHAPITRE VI.

PROCÉDÉS GÉNÉRAUX D'ANALYSE FONDÉS SUR LES DOUBLES DÉCOMPOSITIONS SALINES.

I. — MÉTHODES POUR RENDRE UN PRÉCIPITÉ AUSSI COMPLET QUE POSSIBLE.

Influence de l'excès de réactif. — Jusqu'au milieu du XIX[e] siècle, les chimistes ayant en vue la production de précipités insolubles, admettaient implicitement que la réaction s'effectue d'une façon complète conformément à l'équation de la réaction, et leur préoccupation dominante était de se placer dans les conditions strictes de l'équation, c'est-à-dire de mettre dans la liqueur la quantité équivalente du réactif rigoureusement nécessaire pour faire la double décomposition avec le sel contenant le corps à

(*) Voir *supra*, p. 139 à 249 et p. 255 à 315.

précipiter. C'est ce qui résulte, par exemple, des conditions indiquées par Rivot pour la précipitation du sulfate de baryte en vue du dosage de l'acide sulfurique dans un sulfate : « En évitant un excès de réactif, dit-il (*), on a l'avantage d'obtenir du sulfate de baryte à très peu près pur, et très facile à laver. » Il est vrai que le mode opératoire indiqué par Rivot implique forcément l'addition d'un léger excès de réactif : « On étend de beaucoup d'eau, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, et on verse une dissolution de chlorure de baryum tant qu'il paraît se former un précipité. » Ce que recherche surtout l'auteur dans ce cas, c'est évidemment de limiter autant que possible l'entraînement du chlorure de baryum par le sulfate qui, comme on sait, retient énergiquement le chlorure.

Dans d'autres réactions, on voit apparaître cependant chez Rivot la préoccupation d'ajouter un excès de réactif lorsque le précipité est considéré comme un peu soluble dans l'eau-mère : c'est ainsi que, pour la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, Rivot indique que la précipitation est plus complète quand on opère avec un excès de réactif ; mais, pour éviter que le précipité ne retienne, malgré les lavages, une forte proportion de sulfate de magnésie, il conseille de n'en employer qu'un faible excès sans d'ailleurs en indiquer autrement la proportion.

Les travaux de H. Rose, de Mulder, de Fresenius, de A. Carnot, etc., en précisant les meilleures conditions d'insolubilité d'un grand nombre de précipités employés en chimie analytique, ont montré que, dans un grand nombre de cas, on augmente l'insolubilité du précipité par l'addition d'un excès plus ou moins grand de réactif : du sulfate de plomb par un léger excès d'acide sulfurique (H. Rose), du phosphomolybdate d'ammoniaque par un

---

(*) Rivot, *Docimasie*, 2e éd., t. I, p. 234.

grand excès de nitromolybdate acide (Sonnenschein), du chlorure d'argent par un faible excès de nitrate d'argent s'il s'agit de doser le chlore, par un excès de chlorure de sodium si l'on a en vue le dosage de l'argent (Mulder), etc.

Ce sont les travaux déjà anciens de Mulder sur les essais d'argent (*) qui paraissent avoir mis les premiers nettement en lumière le rôle de l'excès de réactif. Le chlorure d'argent est complètement insoluble dans l'eau pure ou dans l'eau légèrement azotique ; toutefois, en cherchant si 1 équivalent de NaCl dissous dans l'eau précipite juste et complètement 1 équivalent d'argent dissous dans l'acide azotique, on trouve que cela n'arrive pas. Le liquide clair au fond duquel est le précipité donne un trouble aussi bien quand on y ajoute un peu de la dissolution de sel marin que lorsqu'on y verse de la solution d'argent, ainsi que l'a parfaitement démontré Mulder : si donc, dans une liqueur d'argent par exemple, on a versé du chlorure de sodium titré jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité d'AgCl, on a forcément ajouté un excès de NaCl en sus de la quantité résultant de l'équation :



$$AzO^3Ag + NaCl = AgCl + AzO^3Na,$$

et ce n'est que grâce à cet excès de NaCl que tout l'argent a été précipité.

Une liqueur décime d'argent ajoutée alors au liquide éclairci donne un précipité d'AgCl, et Mulder a constaté qu'il fallait ajouter ainsi 1 centimètre cube de liqueur décime d'argent pour n'avoir plus de précipité. Si, à cette nouvelle liqueur qui contient AzO^3Ag en excès, on ajoute de la liqueur décime de NaCl, il faut de même exacte-

(*) G.-J. Mulder, *Scheikundige Verhandelingen en Onderzoeking*, 1857. — Fresenius (p. 255 de la 6e éd. française) a résumé les observations faites par Mulder.

ment 1 centimètre cube de cette liqueur décime pour n'avoir plus de précipité de AgCl.

Mulder a appelé *point de neutralité* celui pour lequel il faut la même quantité de liqueur décime d'argent ou de NaCl pour n'avoir plus de précipité d'AgCl, c'est-à-dire $0^{cmc},5$ de l'une ou de l'autre liqueur. Comme 1 centimètre cube de liqueur décime correspond à 1 milligramme d'argent, on voit que, suivant qu'on titre l'argent en finissant par NaCl ou en titrant en retour par la liqueur décime d'argent, on obtient des résultats présentant un écart de 1 milligramme d'argent, soit 1 millième du poids de l'argent, si l'on opère sur 1 gramme, ce qui est le cas habituel des essais d'argent.

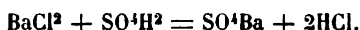
Ainsi donc, dans une double décomposition saline donnant un corps aussi parfaitement insoluble que le chlorure d'argent, on voit que, si l'on emploie la quantité de réactif strictement nécessaire d'après l'équation de la réaction, on peut commettre une erreur de l'ordre du millième par le fait que la réaction est limitée par la double décomposition inverse; il s'établit un équilibre entre les trois sels solubles, azotate d'argent, chlorure de sodium et azotate de soude, équilibre qui est troublé par l'addition soit d'azotate d'argent, soit de chlorure de sodium, et les travaux de Mulder ont nettement montré que la précipitation du chlore ou de l'argent n'est complète qu'avec un excès du réactif antagoniste.

Avec des sels plus solubles que AgCl, l'effet de l'excès de réactif est encore beaucoup plus considérable. C'est ainsi que, dans la précipitation du lithium par le fluorure d'ammonium, utilisée par A. Carnot dans sa méthode de dosage du lithium (*), l'auteur a montré que la solubilité du fluorure de lithium soit dans l'eau pure, soit dans l'eau

(*) A. Carnot, *C. R.*, 23 et 30 juillet 1888.

ammoniacale, est réduite de moitié environ par un léger excès de fluorure d'ammonium.

Cette influence, actuellement bien connue et très généralement appliquée, de l'*excès de réactif* pour rendre la précipitation plus complète, dérive directement de la loi d'équilibre dans les doubles décompositions salines ; nous allons le démontrer sur un exemple d'un emploi très fréquent en analyse minérale, la précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum :



$$BaCl^2 + SO^4H^2 = SO^4Ba + 2HCl.$$

SO^4Ba est très peu soluble ; cependant sa solubilité dans l'eau pure (1 partie dans 400.000 parties d'eau, soit $2^{mgr},5$ par litre) est loin d'être négligeable. Si donc on ne met dans la solution sulfurique que juste la quantité de $BaCl^2$ correspondante d'après l'équation précédente, il restera en solution une petite quantité de $BaCl^2$, SO^4H^2 et SO^4Ba, conformément à l'équation de l'équilibre isothermique :

$$\frac{C^{i}_{BaCl^2} C'^{i'}_{SO^4H^2}}{C''^{i''}_{SO^4Ba} C'''^{2i'''}_{HCl}} = k,$$

et, par suite, un peu d'acide sulfurique échappera à la précipitation.

Ajoutons maintenant un excès de $BaCl^2$, ce qui fait croitre $C^{i}_{BaCl^2}$. Pour que l'équilibre subsiste, il faut que $C^{i'}_{SO^4H^2}$ diminue, ou que $C'''^{2i'''}_{HCl}$ augmente, puisque $C''^{i''}_{SO^4Ba}$ ne peut pas s'accroître, la solution étant déjà saturée de SO^4Ba. Or, pour que la concentration de l'acide sulfurique diminue, ou que celle de HCl augmente, il faut nécessairement qu'une nouvelle quantité de SO^4Ba précipite : l'excès du réactif $BaCl^2$ rendra donc plus complète la précipitation de SO^4H^2.

De même, si l'on veut précipiter tout le baryum contenu

dans une liqueur, il faudra, pour la même raison, ajouter un excès d'acide sulfurique.

Si l'on réduit, pour simplifier la discussion, l'équation d'équilibre à $\frac{c \cdot c'}{c'' \cdot c'''} = k$, il est clair que, pour diminuer c' de moitié, il suffira de doubler c, en supposant que le dénominateur varie très peu, ce qui est sensiblement exact, puisque la concentration c'' de SO^4Ba à saturation peut être regardée comme constante, et que c''', concentration de HCl, est relativement très peu accrue par la conversion des dernières traces de SO^4H^2 libre en SO^4Ba, donnant une quantité équivalente de HCl libre. Comme la double décomposition entre SO^4H^2 et $BaCl^2$, pris sous des poids équivalents, ne laisse déjà que des poids très faibles de SO^4H^2 et $BaCl^2$ libres en solution, on voit qu'il faudra à peine quelques milligrammes de $BaCl^2$ en excès par litre pour réduire à des traces négligeables la quantité initiale de SO^4H^2 non précipitée : plus le précipité sera soluble, plus il faudra que l'excès de réactif soit proportionnellement plus fort pour rendre le précipité plus complet.

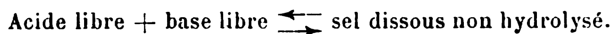
Mais là ne s'arrête pas le rôle de l'excès de réactif. On sait depuis longtemps que, en général, un sel devient moins soluble dans l'eau quand on y ajoute une certaine proportion de l'acide ou de la base du sel : c'est ainsi que les chlorures alcalins en solution saturée sont précipités par l'addition d'acide chlorhydrique ou de l'alcali du sel, l'azotate de plomb par l'acide azotique, le chlorure de baryum par l'acide chlorhydrique, etc. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire que l'acide ou la base ajoutés soient libres pour diminuer la solubilité du sel dissous ; ils produisent un effet de même sens, quoique moins énergique, ajoutés sous forme de sel d'un autre métal s'il s'agit de l'acide, ou d'un autre acide s'il s'agit de la base. Pour mettre en évidence, dans ce cas, la diminution de solubilité du sel

dissous, il faut s'adresser alors nécessairement à des sels très peu solubles : c'est ainsi que, comme je l'ai constaté, une solution saturée de chlorure de plomb (soluble dans 135 parties d'eau froide) précipite immédiatement par addition de quelques gouttes de solutions concentrées soit d'acétate ou d'azotate de plomb, soit de chlorure de sodium ; de même une solution saturée d'iodure de plomb (soluble dans 1.235 parties d'eau) précipite par quelques gouttes d'acétate de plomb ou d'iodure de potassium, alors que l'addition d'autres sels, différant du sel en solution par l'acide et par la base, ne produit aucun précipité.

L'*excès de réactif* introduisant dans la liqueur, soit à l'état libre, soit sous forme de sel, un excès de l'acide ou de la base contenus dans le précipité, a donc, en général, pour effet de diminuer encore la solubilité de celui-ci, et, si l'on se reporte à l'équation d'équilibre précédent, on voit que $C_{SO^4H^2}$ diminue par l'excès de $BaCl^2$, non seulement en vertu de la loi d'équilibre, mais encore parce que la valeur de C_{SO^4Ba} décroît elle-même, ce qui entraîne encore une diminution de $C_{SO^4H^2}$ pour que l'équilibre subsiste.

Cette influence additionnelle de l'excès de réactif s'explique aisément par l'hydrolyse.

Considérons, en effet, une solution saturée d'un sel AB, au contact d'un excès du même sel solide. On a en présence, dans la solution, le sel dissous non hydrolysé en équilibre avec l'acide A et la base B libres provenant de la fraction dissociée :



$$\text{Acide libre} + \text{base libre} \rightleftarrows \text{sel dissous non hydrolysé.}$$

Appliquons à cet équilibre la loi générale, en supposant les coefficients i égaux et les coefficients $n = 1$, pour simplifier le raisonnement ; on a :

$$C_A C_B = k C_{AB}.$$

Introduisons dans la solution, sans modifier son volume, un peu de l'acide ou de la base du sel soit libre, soit sous forme d'un autre sel dissous, plus ou moins hydrolysé : l'état du système va se modifier. Supposons que nous ayons ajouté de l'acide ; nous augmentons C_A. Pour que l'équilibre subsiste, il faut que le produit C_AC_B reste constant, puisque C_{AB} ne peut s'accroître, la solution étant déjà saturée par rapport au sel AB. Il faut donc que C_B diminue, ce qui ne peut être obtenu que par la combinaison d'un certain nombre de molécules de B avec les molécules A introduites ; mais, comme la solution est déjà saturée en sel AB non hydrolysé, il faudra nécessairement que les molécules AB, ainsi produites, se précipitent de la solution.

On voit d'ailleurs aisément que la diminution de solubilité du sel AB, résultant de cette précipitation, sera d'autant plus sensible pour un faible excès de réactif ajouté que le produit C_AC_B est plus petit, c'est-à-dire pour les sels très peu hydrolysés : chlorures, azotates et sulfates des bases fortes, à condition, bien entendu, qu'il ne puisse pas se produire de combinaisons spéciales entre le sel AB et le réactif ajouté, comme dans le cas de l'acide sulfurique ajouté au sulfate neutre de potasse qui produit du bisulfate plus soluble que le sulfate neutre. L'acide chlorhydrique, par exemple, ajouté en faible excès dans des solutions saturées de chlorures, précipite d'une façon pour ainsi dire quantitative (*) les chlorures des bases très fortes : potasse, soude, baryte, chaux, qui sont extrêmement peu hydrolysés. Avec les chlorures des bases moyennement fortes (série magnésienne), ce n'est qu'avec des concentrations très fortes de l'acide chlorhydrique que la précipitation se manifeste (proto-

(*) Engel, *C. R.*, t. CIV, p. 433 ; 1892. — Ces précipitations peuvent être une cause d'erreurs dans les recherches qualitatives, en ce qu'elles font croire, parfois, à la production de sels insolubles dans l'eau.

chlorures de Cr et Fe). Les chlorures susceptibles de donner des chlorhydrates de chlorures ont, par contre, leur solubilité accrue par l'acide chlorhydrique ($ZnCl^2$, $SnCl^2$, Fe^2Cl^6).

On peut donc, en définitive, dire que, sauf exceptions dues à la formation de combinaisons spéciales entre le précipité et le réactif précipitant, l'excès de réactif favorise, en général, la précipitation en la rendant plus complète. Pour les mêmes raisons, on diminue la solubilité des précipités dans les liquides de lavage en ajoutant à l'eau de lavage l'acide ou la base du précipité soit libre, soit sous forme de sels. Les applications de ce principe sont innombrables en analyse minérale : lavage du phosphate ammoniaco-magnésien avec de l'eau ammoniacale, du fluoborate de potassium avec de l'acétate de potasse dans le dosage de l'acide borique par la méthode de Stromeyer, du phosphomolybdate d'ammoniaque avec de l'azotate d'ammoniaque, du sulfate de plomb avec de l'eau légèrement sulfurique, du chromate mercureux avec une solution d'azotate mercureux, etc. On doit, bien entendu, choisir le corps additionnel de façon qu'il ne gêne pas dans les opérations ultérieures : c'est pourquoi on emploie volontiers des sels ammoniacaux ou de mercure, qu'une calcination ultérieure enlève complètement aux précipités fixes. Dans certains cas, on peut, après emploi d'un sel fixe, enlever celui-ci par un autre liquide de lavage dans lequel le précipité soit totalement insoluble : c'est ainsi que, dans l'un des exemples précités, on enlève au fluoborate de potasse l'acétate de potasse de l'eau de lavage, au moyen d'alcool qui dissout l'acétate dans lequel le fluoborate est complètement insoluble.

Produit de solubilité d'Ostwald. — Ostwald a donné, sous une autre forme (*), l'explication de l'influence de

(*) W. Ostwald, *Wissenschaftlichen Grundlagen der anal. Ch.*, p. 73.

l'excès de réactif, en s'appuyant sur la théorie électrolytique et en posant ce qu'il appelle le principe du *produit de solubilité* (*Löslichkeitprodukt*). Nous allons donner sa démonstration en détail, car c'est là un exemple particulièrement intéressant de la réciprocité des explications calorimétrique et électrolytique.

Supposons, dit Ostwald, un électrolyte solide au contact de sa solution aqueuse saturée. La solution contient en équilibre l'électrolyte en partie non dissocié, en partie dissocié en ses ions. La concentration c de la partie non dissociée est réglée par la loi ordinaire d'équilibre des corps solides en solution saturée au contact du corps solide en excès : elle est donc invariable.

Les concentrations a et b des ions dissociés sont, au contraire, variables et reliées à la concentration c de la partie non dissociée, avec laquelle les ions libres sont en équilibre, par l'équation ordinaire $ab = kc$ (s'il s'agit d'ions monovalents), k étant constant pour une température donnée (*). Comme c est aussi constant pour une température donnée, le produit ab est donc constant : Ostwald l'appelle le « *produit de solubilité* » qui, pour un sel quelconque, a toujours une valeur déterminée pour une température donnée. Si l'électrolyte se composait d'ions polyvalents dans la proportion de m ions acides pour n ions basiques, le produit de solubilité prendrait alors la forme : $a^m b^n = \text{Const.}$ D'après cette définition, Ostwald formule le principe suivant, qui en est un corollaire immédiat :

« Toutes les fois que dans un liquide le produit de solubilité d'un corps solide est dépassé, le liquide est sursaturé par rapport au corps solide ; toutes les fois que le

(*) Observons ici que ce coefficient k n'est pas le même que dans l'équation d'équilibre thermodynamique précédente ; il en est même sensiblement l'inverse d'après ce que nous avons dit sur la réciprocité de l'hydrolyse et de l'ionisation.

produit de solubilité n'est pas encore atteint, le liquide agit comme dissolvant sur le corps solide. »

Au moyen de ce principe, Ostwald explique aisément le rôle de l'excès de réactif pour rendre le précipité plus complet.

Supposons par exemple qu'il s'agisse de doser SO^4 sous forme de SO^4Ba au moyen de $BaCl^2$. Si l'on ajoute seulement la quantité de $BaCl^2$ exactement équivalente à la quantité d'SO^4 à doser, il restera en solution une proportion d'ions SO^4 correspondant au produit de solubilité du sulfate de baryum, c'est-à-dire que la concentration a des ions SO^4 restés en solution, multipliée par la concentration b des ions Ba non précipités, doit donner un produit égal à la constante kc. Ajoutons maintenant un petit excès de $BaCl^2$; alors le facteur b du produit ab est augmenté, et, comme ce produit doit rester égal à kc, il faut nécessairement que la valeur du facteur a diminue, ce qui nécessite la précipitation d'une nouvelle quantité de SO^4Ba. En ajoutant de nouveau du $BaCl^2$, on produira un nouvel effet dans le même sens ; toutefois, la masse des ions SO^4 libres ne peut jamais devenir nulle, parce que la concentration des ions Ba ne peut pas être rendue infinie.

Du produit de solubilité, Ostwald déduit encore cette règle que l'excès de réactif doit être d'autant plus considérable que le précipité est plus soluble. En effet, pour réduire la concentration de l'ion à précipiter à la n^e partie de celle qu'il possède dans une dissolution aqueuse pure du précipité, il faut introduire une masse n fois plus grande de l'autre ion, et n devra être d'autant plus grand que la solubilité de l'ion à précipiter est elle-même plus considérable. Par contre, si le précipité est très peu soluble, kc est forcément très petit, et alors un faible excès du précipitant suffit en général à précipiter pratiquement la totalité de l'ion à doser.

On voit que l'explication électrolytique de l'influence de l'excès de réactif revient en grande partie au même que l'explication calorimétrique que j'en ai donnée plus haut ; toutefois l'explication électrolytique ne rend pas compte de ce fait que, par exemple, les chlorures neutres des bases fortes sont beaucoup plus complètement précipités par l'acide chlorhydrique que ceux des bases faibles, et le produit de solubilité tend même à une conclusion contraire, puisque ce produit est, à solubilité égale, plus petit pour un chlorure de base faible que pour un chlorure de base forte, plus ionisé, et qu'il semblerait par suite qu'un même excès d'HCl' doive faire dépasser moins facilement ce produit pour les chlorures alcalins que pour les chlorures des bases de force moyenne ou faible, alors qu'en fait c'est le contraire que l'on constate.

Substitution d'un acide faible à un acide fort libre dans une solution. — C'est une des opérations les plus fréquentes en analyse minérale : elle a pour but de permettre la formation d'un précipité qui serait soluble dans l'acide le plus fort, et par suite ne se formerait pas en présence de cet acide libre, tandis qu'il est insoluble dans l'acide plus faible et se forme en présence de celui-ci, cet acide plus faible ayant encore une force suffisante pour maintenir en solution d'autres corps qu'il y a intérêt à laisser dissous.

Le procédé permettant de substituer un acide faible à un acide fort libre dérive immédiatement des chaleurs de neutralisation de la même base, la soude par exemple, par la série des acides, et de la stabilité des sels formés, en présence de l'eau.

Le cas le plus simple est celui où l'on oppose l'un à l'autre deux acides monobasiques, et à fonction unique, c'est-à-dire tels que chacun d'eux ne puisse former, en présence de l'eau, qu'un seul composé avec une base

alcaline. Dans ce cas, comme nous l'avons vu (chap. III, § 1), l'acide susceptible de dégager de la chaleur en décomposant le sel neutre de l'acide antagoniste est celui qui demeure uni à la base d'une manière sensiblement complète, lorsque le sel qu'il forme est stable en présence de l'eau. C'est ainsi qu'en ajoutant de l'acétate de soude à une solution contenant les acides chlorhydrique ou azotique libres, on combine entièrement ceux-ci à la soude, et il ne reste plus que de l'acide acétique libre.

A équivalents rigoureusement égaux, il resterait, bien entendu, une trace d'acide fort libre; mais en ajoutant, un excès d'acétate de soude, on la diminue à volonté conformément à l'équation d'équilibre :



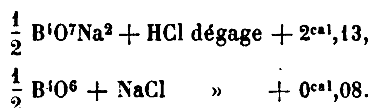
$$C_{AzO^3H} \cdot C_{\text{acétate}} = k C_{\text{azotate}} \cdot C_{\text{acide acétique}}.$$

Il y a lieu de remarquer que, dans ce cas-là, d'une application courante en chimie analytique, une partie de l'acide acétique mis en liberté par l'acide fort peut se combiner à l'acétate de soude en excès pour donner un triacétate; mais ce triacétate (dont la formation à l'état solide dégage $+ 5^{cal},7$) est dissocié d'une façon pratiquement totale par l'eau, en sorte qu'en définitive on a seulement de l'acide acétique libre.

La saturation des acides chlorhydrique et azotique est de même pratiquement complète par les formiates alcalins, et il en est toujours ainsi quand on oppose l'un à l'autre deux acides de forces très inégales. En revanche, il en est tout autrement lorsque les acides sont de force comparable : les acides forts monobasiques opposés les uns aux autres, de même les acides gras, donnent lieu alors à de simples partages inutilisables en analyse minérale, et l'on ne peut passer par exemple d'une liqueur azotique à une liqueur exclusivement chlorhydrique que par des évaporations à sec répétées, après addition chaque fois d'un excès d'acide chlorhydrique, mettant en jeu des réactions irré-

versibles, telles que la formation du chlorure de nitrosyle, qui permettent d'éliminer de proche en proche tout l'acide azotique libre ou des azotates.

Dans le cas des acides polybasiques, les effets peuvent être plus compliqués, parce que ces acides forment avec une même base plusieurs combinaisons de stabilités différentes en présence de l'eau. Si l'acide polybasique est très faible, comme l'acide borique, il est déplacé de ses combinaisons alcalines d'une façon complète par les acides monobasiques forts, ainsi qu'il résulte des mesures calorimétriques de M. Berthelot :

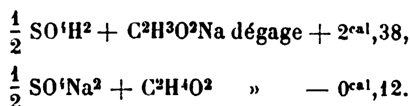


$$\frac{1}{2}\,B^4O^7Na^2 + HCl \text{ dégage } + 2^{cal},13,$$
$$\frac{1}{2}\,B^4O^6 + NaCl \quad \text{»} \quad + 0^{cal},08.$$

La différence, $+ 2^{cal},05$, est en effet presque rigoureusement égale à la différence des chaleurs de neutralisation :

$$13^{cal},7 - 11^{cal},6 = + 2^{cal},1.$$

L'acide sulfurique déplace entièrement l'acide acétique de l'acétate de soude en fonctionnant comme 2 molécules d'acide monobasique fort :

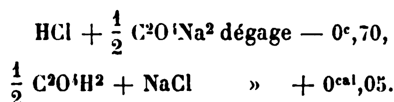


$$\frac{1}{2}\,SO^4H^2 + C^2H^3O^2Na \text{ dégage } + 2^{cal},38,$$
$$\frac{1}{2}\,SO^4Na^2 + C^2H^4O^2 \quad \text{»} \quad - 0^{cal},12.$$

La différence, $2^{cal},50$, est presque égale à la différence des chaleurs de neutralisation : $2^{cal},57$. On peut donc rendre une liqueur sulfurique exclusivement acétique par un excès d'acétate de soude, exactement comme les liqueurs chlorhydrique ou azotique.

Enfin l'acide chlorhydrique déplace d'une façon sensiblement complète l'acide oxalique de l'oxalate de soude,

mais avec une absorption de chaleur très notable, ainsi qu'il résulte des données suivantes :



$$HCl + \frac{1}{2}\,C^2O^4Na^2 \text{ dégage } -\,0^{c},70,$$
$$\frac{1}{2}\,C^2O^4H^2 + NaCl \quad \text{»} \quad +\,0^{cal},05.$$

La différence — $0^{cal},65$ correspond exactement à la différence des chaleurs de neutralisation de l'acide chlorhydrique et de l'acide oxalique par la soude :

$$13^{cal},69 - 14^{cal},34 = -\,0^{cal},65.$$

Ce dernier cas montre qu'il est impossible de prévoir le sens du déplacement par la seule considération des chaleurs de neutralisation quand il s'agit d'acides de basicités différentes : peut-être est-ce la dissociation hydrolytique de l'oxalate neutre de soude en acide oxalique libre et bioxalate qui expliquerait dans ce cas le sens du déplacement.

Les applications de cette méthode générale de remplacement d'un acide fort libre par un acide plus faible sont extrêmement nombreuses en analyse minérale : précipitation du zinc en liqueur acétique par l'hydrogène sulfuré, du plomb à l'état de chromate en liqueur acétique, analyse des phosphates naturels de chaux par la méthode dite des « acétates », etc.

Atténuation d'un acide faible libre par un sel alcalin du même acide. — La pratique de l'analyse chimique a montré depuis longtemps que, lorsqu'on a à faire la précipitation d'un composé insoluble dans une liqueur contenant un acide faible ou moyennement fort à l'état libre, susceptible d'empêcher la précipitation d'être complète, on peut arriver à la rendre totale en ajoutant à la liqueur un excès plus ou moins grand du sel neutre alcalin de l'acide libre. C'est ainsi que, comme l'a indiqué Rivot, la précipitation du nickel et du cobalt par l'hydro-

gène sulfuré, qui ne se produit pas en liqueur chlorhydrique, est possible, mais seulement partielle, en liqueur exclusivement acétique, et devient totale si l'on additionne la liqueur d'un fort excès d'acétate alcalin : le rôle de l'acétate alcalin ajouté à la solution chlorhydrique ne se borne donc pas là, comme dans les cas examinés précédemment, à la substitution de l'acide acétique à l'acide chlorhydrique libre ; il y a, en outre, un *affaiblissement* apparent de l'acide acétique par addition d'un excès d'acétate alcalin.

Ostwald a donné de ce phénomène une explication qui est certainement l'une des déductions les plus séduisantes de la théorie électrolytique ; nous la résumerons brièvement avant de donner l'explication calorimétrique que nous avons déduite de l'étude expérimentale de ces réactions.

Supposons, dit Ostwald (*), que l'on mélange dans la même solution deux électrolytes ayant un ion commun, l'ion acide par exemple. Si les deux électrolytes sont tous deux très ionisés, il ne se produira aucune action notable par suite de leur mélange. Il n'en sera pas de même si l'on mélange un électrolyte peu dissocié, un acide faible par exemple, avec un sel neutre de cet acide, qui, lui, est très ionisé : dans ce cas, il y a rétrogradation de l'ionisation de l'acide, qui est ainsi affaibli, sa force étant en rapport avec la proportion des ions H libres. Cela résulte de l'équation d'équilibre $ab = kc$ entre les concentrations a et b des anions et cations libres de l'acide et celle c de la partie non dissociée de l'acide. L'acide étant faible, c est très grand par rapport à a et b ; si donc on ajoute dans la solution un sel neutre du même acide, a se trouve fortement augmenté, et b (concentration des ions hydrogène) doit dès lors diminuer presque dans la même proportion,

---

(*) W. OSTWALD, *Wissensch. Grundlagen der anal. Ch.*, p. 63.

c ne pouvant croître que fort peu, puisque la majeure partie de l'acide existe déjà à l'état non dissocié dans la solution : l'acide libre se trouve donc fortement affaibli par l'addition du sel neutre, et cette atténuation sera d'autant plus marquée que l'acide est plus faible par lui-même et l'addition du sel neutre plus considérable.

A l'appui de cette théorie, Ostwald invoque les expériences suivantes. Il démontre d'abord le parallélisme entre la conductibilité électrique (degré d'ionisation) et l'énergie des acides en constatant que des lames de zinc de même grandeur dégagent beaucoup plus d'hydrogène dans l'unité de temps suivant qu'elles sont plongées dans de l'acide chlorhydrique ou de l'acide acétique de même concentration moléculaire ; puis il manifeste l'affaiblissement de l'acide acétique par l'acétate de soude, en constatant que, de deux solutions d'acide acétique de même concentration, faites l'une avec de l'eau pure, l'autre avec une solution d'acétate de soude, cette dernière produit avec la même lame de zinc un dégagement beaucoup moins rapide d'hydrogène.

La série des expériences suivantes, que j'ai entreprises en vue de vérifier cette théorie d'Ostwald, m'a permis d'établir que, dans le cas qui nous intéresse ici, à savoir la production d'un précipité en présence d'un acide faible libre, l'affaiblissement apparent de celui-ci par un sel neutre du même acide s'explique très simplement par des phénomènes d'équilibre chimique (*).

1° J'ai d'abord vérifié si, comme l'indique Ostwald, le ralentissement du dégagement d'hydrogène par addition d'un acétate, dans l'attaque du zinc par l'acide acétique, est bien en rapport avec l'ionisation de l'acétate. Dans ce but, j'ai essayé les actions successives sur une même lame de zinc de 17 centimètres carrés de surface, soigneuse-

(*) G. Chesneau, *C. R.*, t. CXXXVIII, p. 968 ; 1904.

ment nettoyée avant chaque opération, de solutions normales d'acétates divers au même degré de concentration, mélangées à une même proportion d'acide acétique pur (20 p. 100 d'acide à 40 p. 100) et de 5 gouttes d'acétate de cuivre en solution saturée, par 100 centimètres cubes, pour permettre le dégagement continu d'hydrogène. L'appareil à dégagement, muni d'un tube abducteur capillaire, était maintenu à température constante par immersion dans un courant d'eau rapide. A chaque nouvel essai, on attendait que le régime de dégagement devînt constant, ce qui se produisait au bout de cinq à dix minutes, pour mesurer la vitesse de dégagement de l'hydrogène, estimée d'après le nombre de bulles débitées, sous une pression constante d'eau, par le tube abducteur (1 bulle = 0^{cmc},036 dans l'appareil employé).

L'acide acétique dissous seul dans l'eau pure a donné dans plusieurs expériences, faites à des températures comprises entre 7°,5 et 10°,1, des chiffres très concordants : 9 à 9,5 bulles d'hydrogène par minute. Avec les divers acétates ajoutés à l'acide acétique, les résultats ont été les suivants :

Acétate de soude.............	4	bulles (2 exp.)
— de manganèse........	3,9	— à 5,5
— de zinc...............	0,7	
— de nickel.............	56,0	

Il se forme dans ce dernier cas un dépôt abondant de nickel sur le zinc. En laissant de côté cette dernière expérience où intervient manifestement le couple zinc-nickel produit par le dépôt de nickel, l'addition d'acétate a bien ralenti le dégagement d'hydrogène, mais nullement dans le sens des prévisions tirées de l'ionisation, car l'acétate de manganèse, qui est certainement moins ionisé que l'acétate de soude, produit le même effet que celui-ci, et l'acétate de zinc, qui doit avoir une ionisation très voisine

de celle de l'acétate de manganèse (*), agit beaucoup plus que celui-ci et que l'acétate de soude, au point d'arrêter presque totalement le dégagement d'hydrogène. J'ai d'ailleurs constaté que l'énergie de l'acide acétique est également diminuée dans une très forte proportion par l'*acétone*, dont l'ionisation est cependant absolument nulle, et qui, substituée à l'eau pour 50 p. 100 dans la solution aqueuse d'acide acétique, a réduit le dégagement d'hydrogène à 0,9 bulle.

Cette première série d'essais montre déjà tout au moins qu'il est bien difficile d'établir une corrélation entre les rôles que joue l'acide acétique dans l'attaque du zinc et dans la précipitation des métaux du groupe du fer par l'hydrogène sulfuré.

2° J'ai ensuite étudié méthodiquement l'influence de l'acétate de soude sur la précipitation par H^2S des métaux du groupe du fer en liqueur acétique. L'acétate ferreux n'a pas été essayé en raison des perturbations apportées par l'oxydation inévitable du sel pendant les manipulations. Tous les essais ont été faits à la température du laboratoire (15° en moyenne) avec les acétates de zinc, de manganèse et de nickel purs en solution étendue : 10 centimètres cubes d'une solution normale ou décinormale étaient placés dans une fiole conique de 1/2 litre, additionnés de volumes déterminés d'acide acétique pur à 40 p. 100, puis, le cas échéant, de solution normale d'acétate de soude. On complétait à 250 centimètres cubes avec de l'eau pure, puis on introduisait rapidement 250 centi-

(*) Je n'ai pu trouver de mesures de conductibilité électrique des acétates de manganèse et de zinc dans les auteurs qui se sont occupés de déterminer les coefficients $\alpha = \frac{\mu_r}{\mu_\infty}$ des différents sels. La très grande analogie des coefficients trouvés pour les sels de Zn, Fe et Cu autorise à admettre que les acétates de Zn et Mn ont un coefficient très voisin de 0,33 qui est celui de l'acétate de cuivre, celui de l'acétate de soude étant 0,79.

mètres cubes d'une solution saturée d'hydrogène sulfuré, et le flacon était immédiatement obturé avec un bouchon en liège, préalablement enduit de paraffine, que l'on noyait sous une hauteur de 5 à 10 millimètres de paraffine fondue, de façon à assurer un bouchage hermétique.

J'ai constaté tout d'abord que la précipitation de l'acétate de zinc (10 centimètres cubes de solution normale) est complète du jour au lendemain, même en liqueur très acétique (jusqu'à 25 centimètres cubes), sans addition d'acétate de soude : il était donc inutile d'étudier l'influence de celui-ci.

Avec l'acétate de manganèse (10 centimètres cubes N), la précipitation est sensiblement nulle, même au bout de dix jours, dans les conditions précitées en présence de l'eau pure seule. Elle est encore très faible en saturant tout le liquide d'hydrogène sulfuré ; elle devient très abondante, quoique encore incomplète, en saturant d'H^2S une solution additionnée de 100 centimètres cubes d'acétate de soude N ; mais la moindre addition d'acide acétique (moins de 5 centimètres cubes) dans ce dernier mélange empêche toute précipitation. L'action de l'acétate de soude est donc réelle, mais elle ne peut contrebalancer, d'une façon d'ailleurs seulement partielle, que la très faible quantité d'acide acétique provenant de l'acétate de manganèse ; dans ces conditions, l'effet produit par l'acétate de soude n'est pas susceptible d'être exactement mesuré.

C'est avec l'acétate de nickel que l'affaiblissement de l'acide acétique par l'acétate de soude est le plus facile à étudier, surtout en n'employant, dans les conditions susdites, que 10 centimètres cubes d'une solution seulement décinormale (représentant par conséquent une liqueur très diluée). En présence de l'eau pure sans acide acétique ni acétate, l'hydrogène sulfuré donne une coloration noire immédiate, mais le sulfure de nickel produit reste indéfiniment en

solution colloïdale traversant entièrement les filtres. Avec 5 centimètres cubes d'acide acétique, on n'a tout d'abord aucune coloration, mais au bout de vingt-quatre heures on constate un léger précipité; le précipité ne se produit plus avec 25 centimètres cubes d'acide acétique, même en doublant la concentration de l'acétate de nickel.

Avec addition de 75 centimètres cubes d'acétate de soude N, le précipité de NiS a été complet non seulement avec la solution d'acétate de nickel simplement aqueuse, mais encore en présence d'acide acétique en quantité croissante, jusqu'à 50 centimètres cubes d'acide acétique; ce n'est qu'avec 75 centimètres cubes d'acide acétique que le précipité a commencé à devenir incomplet.

J'ai constaté, enfin, que l'acétone n'affaiblit en rien l'action de l'acide acétique vis-à-vis du sulfure de nickel.

Il résulte de ces différents essais sur l'acétate de nickel que 1 molécule d'acétate de soude paralyse l'effet antagoniste sur la formation de NiS d'environ 5 molécules d'acide acétique : on ne peut donc songer à expliquer l'action affaiblissante de l'acétate de soude par la formation de triacétate de soude qui se produit en petite quantité en solution étendue, ainsi que l'a montré M. Berthelot.

3° J'ai alors été amené à rechercher si l'hydrogène sulfuré ne réagit pas sur l'acétate de soude, même en présence d'acide acétique libre, pour former du sulfure de sodium, malgré la grande différence des chaleurs de formation de l'acétate dissous (13^{cal},3) et du sulfure (7^{cal},8). Nous avons vu en effet précédemment que l'hydrolyse des acétates alcalins est nettement manifestée par les mesures calorimétriques, et, du moment qu'un peu de soude est libérée par l'hydrolyse, H^2S en très grand excès doit produire du sulfure de sodium. Comme NiS une fois précipité devient rapidement insoluble même dans les acides les plus forts, on conçoit qu'il suffise que, dans l'équilibre qui s'établit entre H^2S, l'acide acétique et l'acétate de soude, il se

produise des traces de sulfure alcalin conformément à l'équation :



$$2\,(C^2H^3O^2.Na) + H^2S \rightleftarrows 2C^2H^4O^2 + Na^2S,$$

pour que la précipitation de NiS s'effectue.

J'ai en effet constaté la production d'une petite quantité de sulfure de sodium dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acétate de soude, même en présence de quantités assez fortes d'acide acétique, en me servant, pour révéler la présence de Na^2S, du nitroprussiate de sodium en solution fraîche ; ce réactif ne donne, comme on le sait, aucune coloration avec H^2S libre en solution, et produit, en revanche, une coloration pourpre intense avec les sulfures alcalins, même en très faibles traces, la coloration pourpre tournant au bleu, comme je l'ai constaté, en présence d'un très grand excès d'H^2S par rapport au sulfure alcalin. Le nitroprussiate donne précisément une forte coloration bleue immédiate dans le mélange de solutions aqueuses d'H^2S et d'acétate de soude. La formation du sulfure alcalin est amoindrie et plus longue à se manifester, *mais non supprimée*, par l'addition de quantités considérables d'acide acétique avec les concentrations respectives employées dans les expériences précédentes sur la précipitation du sulfure de nickel ; la coloration bleue caractéristique de Na^2S se manifeste au bout de 1 minute avec 20 centimètres cubes d'acide acétique, au bout de 10 minutes avec 50 centimètres cubes, et se produit encore d'une façon très appréciable au bout de 30 minutes avec 100 centimètres cubes d'acide acétique. J'ai d'ailleurs vérifié que, dans les mêmes conditions, le nitroprussiate ne produit aucune coloration ni avec un mélange d'acide acétique et d'acétate de soude, ni avec un mélange d'H^2S et d'acide acétique ; la coloration bleue est donc bien due à la formation de faibles quantités de Na^2S.

C'est donc la production de sulfure alcalin dans l'équilibre qui s'établit entre l'acétate de soude, l'acide acétique et l'hydrogène sulfuré qui est la cause véritable de l'affaiblissement apparent de l'énergie de l'acide acétique libre et de la précipitation plus ou moins complète des acétates métalliques, non précipitables en présence de l'acide acétique seul sous la même concentration, et il n'est nullement nécessaire d'invoquer la dissociation électrolytique pour interpréter ce phénomène.

Si notre explication est exacte, il doit en résulter cette conséquence, en apparence paradoxale, que, si l'on ajoute dans la liqueur acétique de nickel un sel neutre d'acide fort, comme les chlorures ou les sulfates de potassium, de sodium ou d'ammonium, l'énergie de l'acide acétique devra paraître augmentée — et par suite la précipitation du nickel par H^2S diminuée ou même supprimée — en raison de la petite quantité d'acide fort que doit libérer l'acide acétique dans le partage de la base forte entre l'acide fort et l'acide acétique, comme nous l'avons vu au chapitre III (p. 210). C'est bien en effet le résultat que nous avons obtenu : le précipité partiel de NiS que donnait H^2S dans les expériences précédentes avec 10 centimètres cubes d'acétate de nickel $\frac{N}{10}$ et 5 centimètres cubes d'acide acétique, est complètement supprimé si l'on introduit dans la liqueur quelques grammes d'un chlorure ou d'un sulfate alcalin.

Cet accroissement apparent d'énergie d'un acide faible produit par l'addition d'un sel neutre d'acide fort, qui n'avait pas encore été signalé à notre connaissance, pourrait être utilisé pour certaines séparations, par exemple pour celle du nickel d'avec le zinc, dont la précipitation complète par l'hydrogène sulfuré n'est pas empêchée par des traces d'acide chlorhydrique libre.

II. — MÉTHODES POUR METTRE EN SOLUTION UN COMPOSÉ INSOLUBLE DANS L'EAU OU LES ACIDES.

Ce problème, inverse de la précipitation par double décomposition saline, est l'un de ceux que l'on a constamment à résoudre dans l'analyse chimique des composés minéraux. Il se présente sous une forme simple dans tous les minerais de sulfures métalliques à gangue quartzeuse, dont l'attaque par les acides forts, oxydants au besoin, dissout les sulfures métalliques sans altérer le quartz, et par simple filtration on sépare les métaux dissous de la gangue insoluble.

Un cas plus difficile à résoudre est celui où l'on a un mélange de plusieurs corps également insolubles dans les acides, tels que le quartz et le sulfate de baryum ou de plomb, qui se présente fréquemment dans les analyses minérales; les méthodes employées dans ce cas dérivent encore de la loi d'équilibre dans les doubles décompositions salines.

On peut, suivant les cas, opérer de deux façons différentes : ou bien transformer l'un des corps insolubles dans les acides en un autre corps insoluble dans l'eau, mais facilement attaquable par les acides, par la méthode d'attaque aux carbonates alcalins de Dulong ; ou bien traiter les corps insolubles par un réactif donnant lieu avec l'un d'eux seulement à une double décomposition de laquelle résultent uniquement des corps solubles.

Méthode de Dulong par voie humide ou par voie sèche. — Cette méthode est très générale et permet de transformer l'acide d'un sel insoluble en sel alcalin soluble, en même temps que la base du sel passe à l'état de carbonate insoluble dans l'eau, mais facilement dissous par les acides chlorhydrique ou azotique ; d'où résulte la possi-

bilité de doser aisément, après cette transformation, l'acide et la base du sel, engagés chacun dans des combinaisons d'état physique différent et faciles à séparer par simple filtration.

Considérons comme sel insoluble le sulfate de baryte par exemple, et traitons-le par une solution de CO^3K^2; c'est l'équilibre étudié par Guldberg et Waage :



$$SO^4Ba \text{ insol.} + CO^3K^2 \rightleftarrows SO^4K^2 + CO^3Ba \text{ insol.}$$

Nous avons vu que la transformation du sulfate de baryum s'arrête lorsque la concentration du sulfate de potasse formé atteint environ le quart de la concentration du carbonate de potasse restant, conformément à l'équation de l'équilibre :

$$\frac{C_{CO^3K^2}^{2,26}}{C_{SO^4K^2}^{2,11}} = 4.$$

Donc, pour un mélange à molécules égales de SO^4Ba et CO^3K^2, on ne transformera que le cinquième environ du sulfate de baryte en carbonate; pour que la transformation soit théoriquement totale, il faut donc faire agir environ 5 molécules de carbonate de potasse sur 1 molécule de sulfate de baryte. En pratique, on prend du carbonate de soude au lieu de CO^3K^2, parce que le sulfate de soude est beaucoup plus soluble que SO^4K^2, et l'on emploie un grand excès de carbonate alcalin (10 molécules de CO^3Na^2 pour 1 molécule de SO^4Ba). De plus, on chauffe à l'ébullition pour accélérer la réaction, qui est endothermique et favorisée par conséquent par une élévation de température, conformément au principe de l'opposition de l'action et de la réaction; il est bon, pour le même motif, de faire la filtration à chaud. La réaction est d'ailleurs lente, parce qu'elle a lieu entre corps d'états physiques différents, dont l'un, le sulfate de baryte, est presque rigoureusement insoluble.

Si l'on a du quartz mélangé au sulfate de baryte, comme il n'est pas attaqué par CO^3Na^2 bouillant, il suffira de filtrer le résidu, et, après lavage, de traiter le mélange par un acide étendu, HCl ou AzO^3H, pour dissoudre complètement CO^3Ba et laisser le quartz insoluble.

La même transformation d'un sel insoluble en carbonate insoluble, avec transformation de l'acide du sel en sel soluble alcalin, peut être réalisée par *voie sèche*, aussi bien que par *voie humide*, en chauffant jusqu'à fusion au rouge vif le mélange du sel insoluble et de CO^3Na^2 en excès, ou mieux un mélange à équivalents égaux de CO^3K^2 et CO^3Na^2, dont le point de fusion est plus bas que chacun des points de fusion des sels séparés : la théorie de la méthode par voie sèche est la même que celle de la méthode par voie humide, et ce sont les concentrations respectives des carbonates et sulfates alcalins fondus en un mélange homogène qui règlent dans ce cas l'équilibre.

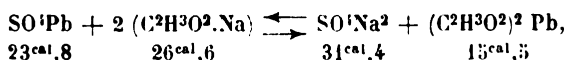
Mais, dans la méthode par voie sèche, intervient un autre facteur, celui de la stabilité du carbonate métallique formé à la température de fusion du carbonate alcalin. Comme à partir du calcium tous les carbonates sont aisément dissociés par la chaleur à la température de fusion des carbonates alcalins, c'est généralement un oxyde qui se produit au lieu d'un carbonate, avec dégagement de CO^2, et, si cet oxyde est à fonction acide (Al^2O^3 par exemple), il forme avec l'alcali un produit généralement soluble dans l'eau. Il n'y a donc plus ici séparation de la base et de l'acide du sel insoluble par simple dissolution dans l'eau. Mais le problème est cependant très simplifié, car il suffit alors de produire dans la solution obtenue la précipitation d'un seul des corps à la fois par une méthode appropriée : tel est le cas de la séparation de la silice d'avec l'alumine dans les argiles, par fusion avec un carbonate alcalin, reprise par l'eau des silicate et aluminate alca-

lins solubles formés, puis précipitation de la silice par l'acide chlorhydrique, etc.

Redissolution d'un corps insoluble par un réactif approprié. — Dans beaucoup de cas, on peut dissoudre un sel insoluble dans l'eau, formé d'un acide faible, au moyen d'un acide plus fort, toutes les fois que ce dernier peut donner un sel soluble avec la base du sel : c'est le cas de l'oxalate ou du phosphate de chaux, insolubles dans l'eau, que l'acide chlorhydrique transforme immédiatement en chlorure de calcium et acide oxalique ou phosphorique solubles, en opposition apparente avec les lois de Berthollet : la réaction est bien une réaction d'équilibre, mais dans laquelle, par suite du fort dégagement thermique, la transformation du système est pratiquement totale, comme nous l'avons vu au chapitre III, § 3.

Mais, dans beaucoup de cas où l'on échoue avec un acide fort, on peut fréquemment réussir à mettre en solution un sel insoluble avec un sel neutre soluble, ce qui peut présenter un certain avantage sur l'emploi des réactifs acides. Ainsi, par exemple, en traitant le sulfate de plomb, qui est insoluble non seulement dans l'eau, mais encore dans les acides assez forts, par un sel alcalin à acide faible, comme l'acétate de soude ou d'ammoniaque, on le redissout aisément, et l'on peut par ce moyen séparer facilement le sulfate de plomb provenant de l'attaque des galènes par des acides oxydants, de la gangue quartzeuse accompagnant fréquemment ces minerais.

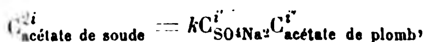
Cette action, en apparence paradoxale, est une conséquence directe de la loi d'équilibre dans les doubles décompositions salines. La réaction :



$$\underset{23^{cal},8}{SO^4Pb} + \underset{26^{cal},6}{2\,(C^2H^3O^2.Na)} \rightleftarrows \underset{31^{cal},4}{SO^4Na^2} + \underset{15^{cal},5}{(C^2H^3O^2)^2\,Pb},$$

est en effet une réaction d'équilibre, limitée par la réac-

tion inverse. La réaction directe se produit avec absorption de chaleur (— 3^cal^,5) ; mais cependant la proportion du premier système transformé dans le second est déjà sensible avec un mélange équimoléculaire : c'est la stabilité prépondérante du sulfate de soude en solution dans l'eau qui est la cause déterminante de la réaction. Il suffit donc de faire croître fortement la concentration de l'acétate de soude pour que les concentrations du sulfate de soude et de l'acétate de plomb, réglées par l'équation :



$$C^{2i}_{\text{acétate de soude}} = kC^{i'}_{SO^4Na^2}C^{i''}_{\text{acétate de plomb}},$$

atteignent la valeur correspondant à la dissolution complète du sulfate de plomb. Voici, en effet, les quantités de ce corps que dissout l'acétate de soude à différents degrés de concentration, d'après H.-C. Debbits (*) :

Acétate de soude dans 100 p. de la dissolution	Sulfate de plomb dissous
2^gr^,05	0^gr^,054
8 ,20	0 ,900
41 ,00	11 ,200

La chaleur favorise, d'ailleurs, la solubilité, le signe thermique de la réaction étant négatif.

Pour des raisons du même ordre, il ne faut admettre qu'avec beaucoup de discernement la présence de sels additionnels, même parfaitement neutres, dans les liqueurs où l'on veut produire un précipité déterminé, car l'exemple précédent montre que ce précipité peut devenir incomplet par suite de la présence de ces sels en apparence inoffensifs. L'étude de toute méthode d'analyse utilisant un précipité insoluble doit tenir grand compte de l'action sur ce précipité de tous les réactifs pouvant se trouver

(*) H.-C. Debbits, *Bull. de la Soc. Chim.*, nouvelle série, t. XX, p. 258 ; 1873.

présents dans la liqueur à un moment donné au cours de l'analyse, et les insuccès que l'on rencontre parfois dans l'emploi d'une méthode tiennent à ce que celle-ci a été établie par son auteur en se servant exclusivement des réactifs purs destinés à produire la réaction en vue, alors qu'en pratique l'attaque du minerai a nécessité l'introduction dans les liqueurs de masses souvent considérables de corps étrangers (sels alcalins, acides, etc.). C'est ainsi que, alors que la présence d'un excès, même assez considérable, d'acide chlorhydrique ne gêne pas la précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, il faut se garder d'opérer cette précipitation en présence d'acétate alcalin libre qui produit sur SO^4Ba une action analogue (moindre, il est vrai) à celle qu'il donne avec SO^4Pb ; dans ce cas, il suffira de rendre la liqueur franchement chlorhydrique pour détruire l'acétate de soude libre et mettre en liberté l'acide acétique qui est sans action sur SO^4Ba.

Pour des raisons du même ordre, la précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum est incomplète en présence des sels de cuivre ou de magnésium ; en revanche, elle n'est pas sensiblement gênée par la présence des sels de zinc et il suffit par exemple de précipiter le cuivre de sa solution par une lame de zinc pour pouvoir y doser ensuite assez exactement l'acide sulfurique (*).

III. — PRÉCIPITÉS A COMPOSITION VARIABLE.

Les principes que nous avons précédemment exposés suffisent, en général, à expliquer et à diriger les méthodes d'analyse basées sur les doubles décompositions salines, toutes les fois que celles-ci ne donnent lieu qu'à un seul précipité de composition invariable, en équilibre

(*) G. Chesneau, *C. R.*, CXXXVII, p. 653; 1903.

avec les réactifs restant en solution, même en faisant varier, dans des limites assez étendues, la température et les concentrations respectives : tels sont les cas de la précipitation d'HCl par AzO^3Ag qui ne donne que AgCl, de SO^3 par $BaCl^2$ qui ne donne que SO^4Ba, etc., aussi bien à chaud qu'à froid, et en liqueurs plus ou moins acides.

Il n'en est pas de même lorsque, suivant les conditions de température et de concentrations, il peut se produire plusieurs précipités différents, soit seuls, soit mélangés, en équilibre avec la solution.

Cette variation dans la composition peut affecter soit seulement le degré d'hydratation, soit les proportions respectives des acides et des bases.

Hydrates à composition variable. — Le premier cas est très fréquent en analyse : beaucoup d'hydrates métalliques, de sulfures, certains sels insolubles, comme l'oxalate de chaux, des oxydes à fonction acide : métastannique, titanique, silicique, etc., ont des degrés d'hydratation différents suivant la température à laquelle ils ont été précipités. Si l'on se contentait de les peser après dessiccation sur filtre taré, on aurait des résultats assez incertains, variables d'une opération à l'autre ; mais en général cette incertitude sur le degré d'hydratation est facilement dissipée en transformant le précipité en un corps anhydre à composition rigoureusement constante : par simple calcination pour les oxydes et les sels oxygénés, par chauffage dans une atmosphère de soufre ou un courant d'hydrogène sulfuré pour les sulfures.

Sels doubles ammoniacaux : dosage de l'arsenic et du phosphore. — Il n'en est plus de même quand la proportion relative des bases et des acides varie dans le précipité avec les facteurs de l'équilibre. Les précipitations sous forme de sels doubles ammoniacaux insolubles appartiennent géné-

ralement à cette catégorie : le dosage de l'arsenic sous forme d'arséniate de cobalt ammoniacal (méthode de O. Ducru) et du phosphore sous forme soit de phosphate ammoniaco-magnésien, soit de phosphomolybdate d'ammoniaque, offrent des exemples très frappants de ces compositions variables.

En ce qui concerne la précipitation de l'arsenic sous forme d'arséniate de cobalt ammoniacal produit par action du chlorure de cobalt sur l'arséniate d'ammoniaque en présence de AzH^4Cl et d'ammoniaque libre, et digestion prolongée à chaud du précipité dans l'eau-mère, l'auteur de la méthode (*) a montré que, suivant la concentration de AzH^3, qui influe seule sur la composition du précipité, celle-ci varie d'une façon continue avec la concentration de l'ammoniaque depuis celle de l'érythrine naturelle $(AsO^4)^2 Co^3 + 8H^2O$ jusqu'à $(AsO^4)^2 Co^3, 3AzH^3 + 5H^2O$, AzH^3 remplaçant H^2O moléculairement, comme le montre le diagramme ci-après, dont les abscisses représentent la

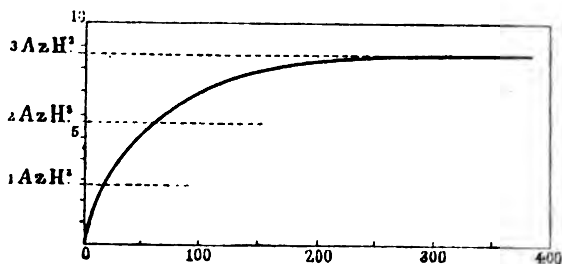


Fig. 6.

concentration des solutions en ammoniaque libre, exprimée en centimètres cubes d'ammoniaque de densité 0,921 par litre de liquide, et les ordonnées la teneur du sel en AzH^3 p. 100. Il s'agit bien là, comme l'a montré l'auteur,

(*) O. Ducru, Thèse de doctorat, et *C. R.*, 2e semestre 1900, p. 675 et 886.

d'un véritable équilibre chimique entre un liquide et un précipité complexe, qui parait d'ailleurs être un solide homogène, car les différents arséniates de cobalt ammoniacaux sont isomorphes et forment par suite une solution solide. Il est donc impossible d'obtenir rigoureusement un précipité de composition fixe ; mais cette incertitude ne présente aucun inconvénient dans l'espèce, parce que, par suite d'une circonstance toute fortuite : AzH^3 et H^2O ayant presque le même poids moléculaire, la teneur en arsenic des précipités ne varie pas sensiblement quelle que soit la proportion d'eau remplacée par AzH^3 dans le précipité.

Les méthodes de dosage du phosphore ne présentent malheureusement pas la même particularité.

Dans la précipitation de P^2O^5, sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, par $MgCl^2$ en présence de AzH^4Cl et AzH^3, il peut se produire, suivant la concentration de l'ammoniaque, soit du phosphate trimagnésique ordinaire $(PO^4)^2 Mg^3,5H^2O$, soit $PO^4MgAzH^4,6H^2O$, et l'on a généralement un mélange des deux au début de la précipitation. Là, il est tout à fait nécessaire d'aboutir au second composé seul, pour obtenir après calcination le pyrophosphate bien défini $P^2O^7Mg^2$ et non un mélange de $P^2O^7Mg^2$ avec $(PO^4)^2 Mg^3$ qui ont des teneurs en phosphore assez différentes. D'après les recherches de H. Lasne (*), c'est la présence de proportions plus ou moins considérables de phosphate trimagnésique dans le précipité final qui explique les divergences souvent très appréciables obtenues dans les analyses d'un même phosphate. L'emploi de liqueurs très ammoniacales (le tiers du volume en ammoniaque concentrée) semble bien mettre à l'abri de cette cause d'erreur, comme l'indique H. Lasne, car le phosphate trimagnésique se redissout peu à peu dans l'ammoniaque et se reprécipite ensuite lente-

(*) H. Lasne, *C. R.*, 1898, 2e semestre, p. 62.

ment sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien; mais, si l'on se presse trop de filtrer, on peut avoir encore après deux ou trois heures de digestion assez de phosphate trimagnésique pour que l'erreur sur la teneur en phosphore soit de 0,4 p. 100, et la digestion doit être prolongée pendant seize heures au moins.

La précipitation de l'acide phosphorique sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque, qui est la seule méthode connue pour le dosage si important du phosphore dans les fers, fontes ou aciers, présente des causes d'erreur du même ordre. On sait, depuis les recherches anciennes de Svanberg et Struve (*), que, si l'on verse une solution d'acide phosphorique ou d'un phosphate dans un grand excès d'une solution azotique de molybdate d'ammoniaque $7MoO^3,3Am^2O,4H^2O$, il se forme, lentement à froid, rapidement à chaud, un précipité jaune cristallin contenant tout l'acide phosphorique, avec de l'ammoniaque et une quantité énorme d'acide molybdique atteignant près de 30 fois le poids de l'acide phosphorique. Sonnenschein (**), qui a le premier appliqué cette réaction au dosage du phosphore, craignant que ce corps jaune ne fût pas un composé défini en raison de ce rapport très élevé, recommandait de le dissoudre dans l'ammoniaque et de reprécipiter le phosphore sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. On perdait ainsi l'avantage, très grand pour le dosage de traces de phosphore, d'avoir un précipité beaucoup plus pesant que l'élément à doser, et nombre d'auteurs ont recherché les conditions nécessaires pour obtenir un phosphomolybdate rigoureusement défini.

H. Debray, qui a fait une étude spéciale des acides phosphomolybdiques (***), a obtenu plusieurs hydrates

(*) SVANBERG et STRUVE, *Ann. de Millon et Reiset*, ann. 1849, p. 163.
(**) SONNENSCHEIN, *Journal für prakt. Ch.*, LIII, 343.
(***) H. DEBRAY, *C. R.*, 6 avril 1868.

d'un acide auquel il a assigné la formule $P^2O^5,20MoO^3$, donnant en liqueur très azotique avec l'ammoniaque le précipité jaune connu, auquel il attribue la formule :


$$3Am^2O.P^2O^5.20MoO^3.3H^2O,$$

contenant 1,918 p. 100 de phosphore.

Debray a, de plus, constaté que ce phosphomolybdate n'est stable qu'en présence d'un excès d'acide azotique et que les alcalis le transforment en molybdates ordinaires et phosphomolybdates d'un autre acide phosphomolybdique $P^2O^5,5MoO^3,3H^2O$ + aq., donnant des phosphomolybdates alcalins, cristallisant en aiguilles blanches peu solubles.

Depuis les travaux de Debray, la question de la constance de composition du précipité de Sonnenschein a été fréquemment étudiée en raison de son grand intérêt dans la métallurgie du fer ; voici les résultats obtenus par les principaux auteurs :

Auteurs	Formule attribuée au précipité	Teneur en Ph
H. Debray.......	$3Am^2O,P^2O^5,20MoO^3, 3H^2O$	1,918 p. 100
Rammelsberg....	$3Am^2O,P^2O^5,22MoO^3,12H^2O$	1,684
W. Gibbs........	$5Am^2O,2P^2O^5,48MoO^3,16H^2O$	1,597
A. Carnot.......	$3Am^2O,P^2O^5,24MoO^3, 3H^2O$	1,628

Les écarts sont, comme on le voit, très considérables.

Depuis les travaux de A. Carnot (*), il est admis dans les laboratoires métallurgiques que, en suivant strictement la marche indiquée par l'auteur, la composition du précipité, obtenu en liqueur très azotique à la température de 40°, puis desséché à 100°, correspond toujours à 1,628 p. 100 de phosphore, et les nombreuses vérifications faites sur des mélanges synthétiques (**) prouvent bien qu'il en est ainsi. Les précipités de Debray et de

(*) A. Carnot, *Ann. des Mines*, 1893.

(**) Goutal, *Congrès de Chimie appliquée à Berlin en* 1903, t. II, p. 8.

Rammelsberg devaient alors contenir probablement un peu de phosphomolybdate à $5MoO^3$ (dont j'ai obtenu parfois la production spontanée pendant l'acidification des solutions ammoniacales du précipité jaune) ; celui de Gibbs, une certaine proportion du précipité de molybdate acide d'ammoniaque blanc que dépose spontanément le réactif molybdique quand on le chauffe. Cela fait donc au moins trois composés distincts qui peuvent se produire dans la précipitation de l'acide phosphorique par le nitromolybdate d'ammoniaque. On voit par ces exemples combien il serait désirable, dans tous les cas où la double décomposition saline est susceptible de donner des précipités à composition variable, de déterminer les limites de concentration des réactifs entre lesquelles on est sûr d'obtenir un précipité à composition *scientifiquement* certaine.

Emploi de la règle des phases. — La solution de ce problème, qui présente un si haut intérêt pratique, n'a pas encore été abordée à notre connaissance; elle pourrait l'être en appliquant aux précipités formés dans les doubles décompositions salines les méthodes de recherches employées par Van't Hoff, Backuys Roozeboom et les chimistes de leur école, dans l'étude des différents précipités cristallins que peuvent donner, suivant la concentration et la température, des solutions contenant un ou plusieurs sels en solution.

On sait que, grâce à l'emploi de la *règle des phases* de Willard Gibbs, ces savants ont pu déterminer les limites de concentration des sels dissous auxquelles correspond le dépôt d'un sel déterminé en équilibre avec la solution. Si l'on rapporte ces concentrations à des axes de coordonnées convenablement choisis, on obtient pour chaque dépôt une surface distincte, et les intersections de ces surfaces les unes avec les autres découpent dans chacune d'elles la *zone* des concentrations donnant à l'état d'équi-

libre stable un dépôt déterminé unique : le long des lignes d'intersection, les concentrations sont telles que le liquide est en équilibre avec un dépôt formé de deux sels pouvant coexister en toutes proportions.

Ces lignes d'intersection correspondent dans les doubles décompositions salines aux précipités à composition variable que peuvent donner les réactifs employés, pris sous certaines concentrations, et ce qu'il importerait de déterminer, ce sont les zones de concentrations ne pouvant donner lieu qu'à un précipité unique, à *une seule phase solide*, par conséquent à un corps de composition rigoureusement déterminée.

Voici, très brièvement, comment peut se faire l'application de la loi des phases aux doubles décompositions salines. On sait que, d'après cette loi, si l'on appelle C le nombre des composants indépendants d'un système en équilibre chimique, φ celui des phases (masses homogènes distinctes en lesquelles il est partagé), la forme de la loi d'équilibre du système chimique dépend exclusivement du nombre $C + 2 - \varphi = V$ que Gibbs appelle la *variance* du système, et qui n'est autre que le nombre des variables indépendantes du système en équilibre. En particulier, dans les doubles décompositions salines par voie humide, où les seuls facteurs variables sont la pression, la température et les concentrations des corps en solution, la variance est de cinq, s'il ne se forme pas de précipité : on a, en effet, en solution dans l'eau quatre sels, donc cinq constituants en y comprenant l'eau [ou le solvant quel qu'il soit, du moment que ses éléments ne concourent pas à la réaction (*)], avec la condition que les

(*) Si le solvant contient un ou plusieurs corps qui, sans participer directement à la réaction, influent sur la solubilité du précipité, ces corps forment, bien entendu, autant de constituants indépendants en plus, et élèvent d'autant le degré de la variance du système. Il faut donc, dans les raisonnements qui suivent, supposer que l'on donne à

deux seuls du système opposé au système initial soient en quantité équivalente. Il n'y a donc que quatre constituants indépendants, le solvant compris, et une phase unique ; le degré de la variance est, par suite, de cinq, et la loi qui régit l'équilibre du système est donc de la forme $f(p, t, s_1, s_2, s_3, s_4) = 0$, en appelant s_1, s_2, s_3, s_4 les concentrations de chaque sel dissous par rapport au solvant. Si l'un des corps du système arrive à saturation et se précipite, il y a une phase de plus, et le système devient *quadrivariant :* c'est le cas habituel des doubles décompositions salines donnant un précipité unique bien défini, ainsi que de tout système à quatre composants partagés en deux phases, où l'on a $C = 4$, $\varphi = 2$, d'où $V = C + 2 - \varphi = 4$. La loi qui régit l'équilibre est alors de la forme $f(p, t, s_1, s_2, s_3) = 0$, en appelant s_1, s_2, s_3 les concentrations des trois sels en solution. Pour une valeur donnée de la pression et de la température, ce système quadrivariant peut être observé en équilibre, mais la composition des deux phases n'est pas déterminée seulement avec ces deux données : les concentrations s_1, s_2, s_3 des trois sels en solution peuvent prendre une infinité de valeurs différentes, sans dissoudre le précipité et sans laisser déposer une nouvelle masse de corps. Il faut donc, en dehors de la pression et de la température, se donner arbitrairement les valeurs de deux des concentrations, pour que la troisième soit déterminée : c'est précisément cette loi que les principes de la thermody-

---

ces corps une concentration constante, de façon que le solvant ne figure que pour un seul constituant. L'étude complète de la double décomposition saline exige alors que l'on donne à la concentration de ces corps une série de valeurs constantes, convenablement échelonnées (par exemple à celle de l'acide azotique dans la liqueur où l'on produira la double décomposition entre le molybdate d'ammoniaque et l'acide phosphorique, ou à celle de l'ammoniaque, dans la double décomposition entre le phosphate d'ammoniaque et le chlorure de magnésium).

namique ont permis d'établir et qui est de la forme

$$\frac{s_1^{n_1 i_1} s_2^{n_2 i_2}}{s_3^{n_3 i_3}} = k,$$

k étant une fonction de la pression et de la température.

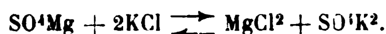
On peut représenter le phénomène, à température et pression constantes, par une surface rapportée à trois axes de coordonnées sur lesquels on porte les concentrations des trois sels en solution, en équilibre avec le précipité; comme l'origine correspond au solvant pur, les points situés entre l'origine et les points de la surface correspondent à des solutions non saturées du précipité, et qui en dissoudront jusqu'à ce que l'équilibre se rétablisse ; les points situés de l'autre côté de la surface, par rapport à l'origine, seront susceptibles de déposer du précipité.

Il y aura autant de surfaces distinctes S, S′, S″, etc., que le mélange est susceptible de déposer de précipités C, C′, C″, etc., différents, chacune des zones comprises entre les lignes d'intersection des surfaces entre elles correspondant au *domaine* d'un précipité distinct. Le long des lignes d'intersection des surfaces, le système devient *trivariant*, puisque le précipité se compose de deux corps distincts, et la liqueur peut rester en équilibre avec deux précipités. Le point de rencontre de deux lignes d'intersection correspondrait à un système divariant pour lequel le précipité, formé de trois corps distincts, serait en équilibre avec une liqueur ne contenant plus qu'un corps en solution dont la concentration est entièrement déterminée pour une valeur donnée de la pression et de la température, comme dans le cas habituel d'une solution saturée d'un sel unique au contact de ce sel à l'état solide.

Pour déterminer les domaines de chaque précipité distinct, il suffit donc de chercher la composition des

précipités obtenus, en faisant varier méthodiquement les concentrations : tant qu'elle reste constante, les points correspondant aux concentrations employées sont dans le domaine du précipité correspondant ; vient-elle à varier, c'est qu'on est passé d'un domaine à un autre, en traversant la ligne d'intersection des deux surfaces correspondantes, et cette conséquence certaine de la règle des phases permet de déterminer de proche en proche ces lignes d'intersection, délimitant le domaine de chaque précipité distinct.

Ce genre de recherches serait plus difficile pour les doubles décompositions salines à précipités insolubles, seules utilisées en analyse minérale, que dans les systèmes classiques étudiés par Van't Hoff, Meyerhoffer et Donnan, en vue d'expliquer les conditions dans lesquelles se sont formés les dépôts salins du gisement de Stassfurt, tels que le mélange : eau, chlorure de potassium, sulfate de magnésie et chlorure de magnésium, où entre en jeu la réaction :



$$SO^4Mg + 2KCl \rightleftarrows MgCl^2 + SO^4K^2.$$

Dans un pareil système, les nombreux sels anhydres ou hydratés distincts, qui peuvent se déposer, sont, en effet, bien cristallisés, et l'examen minéralogique du dépôt aide grandement à déterminer sa nature.

Les mêmes caractères ne peuvent pas servir pour les précipités insolubles, qui sont, en général, opaques, d'aspect amorphe ou en grains cristallins trop fins pour qu'on puisse leur appliquer les méthodes d'examen minéralogique, et l'analyse des précipités serait, en général, le seul procédé utilisable. Mais, si laborieuse que soit la détermination de ces domaines de précipités à composition fixe, elle n'est pas irréalisable, et le très grand intérêt qu'elle présente pour des analyses fondamentales en métallurgie engagera sans doute, par la suite, les

laboratoires industriels à consacrer à ce genre de recherches la somme considérable de travail qu'elles nécessitent; en tout cas, il ne nous a pas semblé inutile de signaler ici le sens dans lequel elles doivent être poursuivies pour donner à certaines méthodes d'analyse une base scientifique inattaquable.

CHAPITRE VII.

ÉTUDE DE QUELQUES MÉTHODES FONDÉES SUR LES DOUBLES DÉCOMPOSITIONS SALINES.

Les principaux types de méthodes d'analyse fondées sur les doubles décompositions salines sont les méthodes volumétriques par précipitation ou par saturation et les méthodes pondérales par précipitation, soit au moyen d'un réactif faisant la double décomposition avec un sel contenu dans la solution à analyser, soit par simple hydrolyse. Nous allons, pour chacune de ces catégories, montrer d'une façon générale quels sont, d'après les principes précédemment établis, les points à discuter dans les procédés d'analyse, puis appliquer cette méthode d'examen à un exemple déterminé.

I. — MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES.

Il semblerait que les réactions réversibles ne puissent jamais servir aux méthodes volumétriques, car si l'on considère la réaction réversible : $AB + A_1B_1 \rightleftarrows AB_1 + A_1B$, A_1B_1 étant le réactif en liqueur titrée versé dans la solution du corps AB, la loi générale de l'équilibre : $C \,.\, C' = k \,.\, C'' \,.\, C'''$, indique qu'il n'y a théoriquement aucune

limite assignée à la concentration C′ du réactif pour que la réaction soit totale. Cependant l'expérience montre qu'un grand nombre de réactions réversibles s'effectuent d'une façon *pratiquement* quantitative, c'est-à-dire que le mélange de 1 équivalent du second corps avec 1 équivalent du premier donne une réaction assez complète pour qu'un très faible excès de réactif ajouté au système produise un phénomène très visible, qu'il s'agisse soit d'un précipité apparaissant ou finissant de se produire, soit d'un changement subit de couleur dû à un indicateur spécial ajouté au système. Ce cas se présente lorsque la concentration maxima de l'un des corps du second système a une valeur extrêmement faible.

Méthodes par précipitation. — Ici ce n'est plus, comme dans les méthodes volumétriques fondées sur des phénomènes irréversibles, la lenteur de la réaction qui produit l'erreur relative, puisque la réaction dans les doubles décompositions salines simples est presque instantanée ; c'est l'écart α entre le volume de liqueur titrée correspondant à l'équation théorique et le volume versé jusqu'à disparition ou apparition du précipité qui représente l'erreur commise. Dans certains cas, cet écart α peut être très faible si le précipité est extrêmement peu soluble dans l'eau-mère : c'est ainsi que, dans le titrage de l'azotate d'argent au moyen du chlorure de sodium par la méthode de Gay-Lussac, α correspond, d'après Mulder, comme nous l'avons vu (chap. VI, § 1), à 1 milligramme d'argent pour 1 gramme d'argent dissous dans l'acide azotique.

Une erreur aussi petite ne dépasse pas dans certains cas l'ordre de celles des méthodes pondérales ; toutefois on peut la supprimer — et cela devient tout à fait nécessaire quand l'écart est plus grand — de la même manière que pour les méthodes volumétriques utilisant les réac-

tions irréversibles (chap. II, § 3) : il suffit pour cela de titrer la liqueur employée comme réactif, non pas en dissolvant un poids déterminé du réactif dans 1 litre, mais en titrant la solution du réactif par comparaison avec une solution d'un poids déterminé P du corps à doser, pris sous une concentration sensiblement égale à celle qu'il possède dans la liqueur à analyser, contenant un poids x du même corps. Comme l'écart α représente en définitive la solubilité maxima du précipité dans l'eau-mère, cet écart sera le même s'il y a peu de différence entre les volumes V et V′ de liqueur titrée versés jusqu'à réaction apparente totale, le premier dans la liqueur à analyser, le second dans la solution contenant le poids P.

Les quantités de liqueurs titrées correspondant à l'équation théorique de la réaction étant $V - \alpha$ et $V' - \alpha$, on aura donc :

$$\frac{x}{P} = \frac{V - \alpha}{V' - \alpha}, \qquad \text{d'où} \qquad x = P \cdot \frac{V - \alpha}{V' - \alpha}.$$

L'erreur que l'on commettra en prenant $x_1 = P \cdot \frac{V}{V'}$ est très petite, même si α représente une fraction notable de $\frac{V}{V'}$. L'écart entre la valeur approchée x_1 et la valeur exacte x est en effet, en posant $P = 1$,

$$x_1 - x = \frac{V}{V'} - \frac{V - \alpha}{V' - \alpha} = \alpha \cdot \frac{V' - V}{V'(V' - \alpha)}.$$

En négligeant au dénominateur α vis-à-vis de V′, il vient :

$$x_1 - x = \alpha \cdot \frac{V' - V}{V'^2}.$$

On voit donc que, si V et V′ ont des valeurs très voisines, comme nous l'avons supposé, l'erreur sur le dosage ne représentera qu'une fraction très minime de α, tandis

qu'elle serait égale à $\frac{\alpha}{V}$ en opérant par titrage simple. En particulier dans la méthode de Gay-Lussac, elle permet d'avoir des résultats d'une précision au moins égale aux méthodes pondérales les plus rigoureuses.

Méthodes par saturation : acidimétrie et alcalimétrie. — Lorsque la réaction utilisée n'indique pas d'elle-même par un phénomène brusque très visible la fin de la réaction, il est nécessaire d'employer un corps additionnel jouant le rôle d'*indicateur :* l'exemple typique des méthodes à indicateur spécial est donné par les méthodes *alcalimétriques* et *acidimétriques*, dans lesquelles on détermine la quantité d'alcali libre contenu dans une liqueur par saturation exacte au moyen d'un acide titré, et réciproquement. Comme le moment précis de la saturation n'est annoncé par aucun phénomène apparent, on y supplée au moyen d'un indicateur additionnel ayant une couleur très différente suivant qu'il y a excès d'alcali ou excès d'acide. Mais il y a lieu alors de se préoccuper tout particulièrement de l'influence que la dissociation hydrolytique, d'une part du sel formé par l'alcali et l'acide antagoniste, d'autre part des composés provenant de l'indicateur, peut exercer sur la netteté d'apparition du phénomène en vue. La nature de la substance servant d'indicateur, ainsi que de l'acide ou de la base employés en solution titrée, importe en effet beaucoup pour l'exactitude du dosage, et il est nécessaire de préciser le rôle joué par chacun d'eux pour en faire un choix judicieux dans chaque cas particulier : alcalimétrie d'une base forte, moyenne ou faible, acidimétrie d'un acide faible, moyen ou fort.

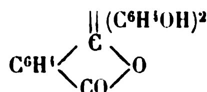
La théorie des indicateurs colorés que nous allons donner pour l'alcalimétrie et l'acidimétrie seulement (*) peut

(*) Cette théorie a été présentée par W. Ostwald (*Wissensch. Grundlagen der anal. Chem.*, p. 117) en s'appuyant exclusivement sur l'ioni-

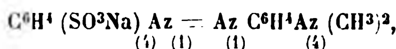
être répétée identiquement pour les *indicateurs séparés*, employés *à la touche*, faisant la double décomposition avec l'un des sels coexistant dans la réaction utilisée pour la méthode volumétrique considérée.

Pour qu'une substance colorante puisse être employée comme indicateur en acidimétrie ou alcalimétrie, elle doit être forcément de nature acide ou basique elle-même, sans quoi elle serait indifférente à l'excès de réactif basique ou acide. En fait, les principaux indicateurs employés en acidimétrie et alcalimétrie, le *tournesol*, la *phtaléine du phénol* et le *méthylorange* ou *hélianthine* A, sont des acides organiques de force moyenne ou faible, c'est-à-dire dégageant une quantité de chaleur moyenne ou faible en se combinant aux bases fortes.

Le plus fort des trois est l'hélianthine, qui n'est déplacée de ses combinaisons avec la potasse que par les acides dégageant plus de 12 calories ; le plus faible est la phtaléine, analogue comme force au phénol, qui dégage 8 calories en se combinant aux bases fortes ; enfin, le tournesol contient un mélange de plusieurs acides désigné sous le nom d'*acide litmique*, intermédiaire comme force entre les deux précédents. La phtaléine est un acide incolore de formule



dont les sels alcalins sont rose vif. L'acide litmique existe dans le tournesol à l'état de sels alcalins et alcalino-terreux : l'acide libre est rouge et les sels de bases fortes sont bleus. L'hélianthine commerciale, de formule



sation des sels ; celle que nous présentons ici est basée sur les données thermochimiques et l'hydrolyse des sels en solution, et dérive des principes exposés par M. Berthelot dans sa *Thermochimie* (t. I, *Les lois numériques*, p. 356 et suiv. ; 1897).

est le sel de soude d'un acide rouge quand il est libre, et dont les sels alcalins sont jaune pâle.

En présence des bases faibles, ces acides donnent des sels plus ou moins fortement hydrolysés en solution aqueuse, et dont la couleur est par suite intermédiaire entre celle de l'acide libre et celle des sels alcalins. Le plus ou moins de netteté avec laquelle ces indicateurs marquent le moment précis de la saturation et, par suite, leur choix dans chaque cas déterminé découlent des principes exposés sur la stabilité des sels en solution aqueuse (chap. III, § 1), savoir :

1° Les sels formés d'une base forte et d'un acide fort offrent un degré d'hydrolyse pratiquement nul, — d'un acide fort et d'une base faible, ou *vice versà*, un degré d'hydrolyse nettement marqué, — d'un acide et d'une base faibles, une dissociation hydrolytique presque totale ;

2° Si une solution aqueuse renferme plusieurs bases et acides de forces très différentes, en quantités équivalentes, c'est le sel le moins dissocié par l'eau (formé des bases et acides les plus forts) qui se produit toujours, les bases et acides faibles étant mis en liberté par hydrolyse.

La première condition que doit donc remplir l'indicateur coloré, corps à fonction acide, est d'être *moins fort* que l'acide antagoniste opposé à la base, et il est même nécessaire, pour que le virage soit net, que l'écart entre les chaleurs de saturation de l'acide antagoniste et de l'indicateur par les alcalis soit assez grand : sans quoi, ou bien l'indicateur restera combiné à la base, et il n'y aura pas virage, ou bien il y aura partage de la base entre l'acide antagoniste et l'indicateur, et le virage sera *progressif* au lieu d'être brusque.

Cela posé, examinons tout d'abord quels sont les acides antagonistes et les indicateurs à employer dans l'*alcali-*

métrie (saturation d'une base par une liqueur titrée acide), suivant la force de la base.

Il faudra toujours choisir de préférence un acide antagoniste très fort, de façon à obtenir un sel aussi peu hydrolysé que possible, et à mettre en liberté l'indicateur combiné à la base, par le moindre excès possible d'acide antagoniste. D'autre part, il faut que l'indicateur forme avec la base un sel sans hydrolyse sensible, sans quoi il y aurait virage progressif, puisque l'acide de l'indicateur serait déjà en partie libre avant la fin de la saturation.

Avec les bases fortes, comme la potasse et la soude, on pourra donc employer un quelconque des trois indicateurs susdits, en employant un acide antagoniste très fort (HCl, SO^4H^2). On peut aussi employer dans ce cas un acide seulement assez fort, comme l'acide oxalique ; mais il faut alors prendre la phtaléine comme indicateur, car l'hélianthine, acide presque aussi fort que l'acide oxalique, donne un virage confus avec cet acide. Avec les bases faibles, il faut employer un acide antagoniste très fort, et l'indicateur le plus énergique comme acide, l'hélianthine.

Considérons maintenant les conditions à réaliser dans l'*acidimétrie* (saturation d'un acide par une liqueur titrée basique). Pour des raisons semblables au cas précédent, on devra employer d'une façon générale des bases aussi fortes que possible, d'autant plus fortes même que l'acide est plus faible, — et un indicateur d'acidité aussi faible que possible, la phtaléine, puisque nous avons vu que dans tous les cas l'acide à titrer doit être plus fort que celui de l'indicateur. Quand il s'agit de titrer des acides très forts (SO^4H^2, HCl, AzO^3H), on pourra encore employer des bases d'une force seulement moyenne, comme l'ammoniaque, avec l'un quelconque des trois indicateurs ; mais, avec des acides moyens ou faibles, il faut nécessai-

rement recourir à la potasse ou à la soude, avec la phtaléine comme indicateur : c'est ainsi que l'on ne peut pas titrer exactement l'acide acétique par l'ammoniaque, tandis que le titrage est très net avec la potasse et la phtaléine.

Ainsi donc, en résumé :

1° L'hélianthine A, acide moyennement fort, convient surtout à l'alcalimétrie, même des bases faibles ;

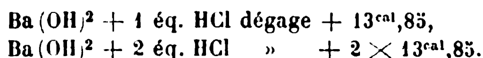
2° La phtaléine, acide très faible, ne convient pas à l'alcalimétrie, surtout s'il s'agit de saturer des bases faibles, mais convient bien à l'acidimétrie, même des acides faibles ;

3° Le tournesol, intermédiaire comme force entre les deux précédents, ne convient ni à l'alcalimétrie des bases faibles, ni à l'acidimétrie des acides faibles. Il est surtout indiqué pour la saturation des bases fortes par les acides forts (jusqu'à l'acide acétique exclusivement) et pour la saturation des acides très forts par les bases fortes ou assez fortes (jusqu'à l'ammoniaque inclusivement).

Ces considérations permettent de comprendre pourquoi les sels des bases faibles (oxydes de fer, zinc, cuivre, etc.) ne sont pas *neutres* au tournesol, même quand ils sont formés avec un acide fort (sulfurique, chlorhydrique), et colorent le tournesol en rouge, même en présence d'un excès de l'oxyde métallique ; cela tient à ce que celui-ci est incapable de former avec l'acide litmique un sel non hydrolysé, et si même on ajoute quelques gouttes de potasse à une solution de sulfate de zinc jusqu'à commencement de précipité de l'oxyde, le tournesol conserve une teinte rouge violacé. Il n'en est pas de même avec l'hélianthine et la phtaléine, qui sont plus tranchées comme force que le tournesol, et encadrent l'oxyde de zinc, dont la chaleur de neutralisation par l'acide sulfurique est de 11°,7 par équivalent : le sulfate de zinc additionné de phtaléine reste incolore, et, si l'on ajoute de la potasse, il

ne vire au rouge qu'au moment précis où tout l'acide sulfurique du sulfate de zinc est saturé par la potasse, l'oxyde de zinc précipité ne pouvant même pas former de traces de sel non hydrolysé avec la phtaléine. Si l'on ajoute à du sulfate de zinc neutre quelques gouttes d'hélianthine rouge, la liqueur devient jaune à la première addition de potasse, parce que la basicité de l'oxyde de zinc déplacé par celle-ci est suffisante pour que l'hélianthine, acide plus fort que l'acide litmique, et *a fortiori* que la phtaléine, redevienne jaune. C'est donc avec raison que H. Lescœur (*) a proposé de remplacer l'ancien critérium du tournesol, pour apprécier la neutralité des sels, par la règle suivante : « On réservera le terme de *neutre* « pour l'état d'un milieu tel que, d'une part, l'hélianthine « demeure incolore, d'autre part, la phtaléine demeure « incolore et le tournesol rouge. »

Bases polyvalentes et acides polybasiques. — Si l'on sature progressivement un hydrate soluble d'oxyde de métal polyvalent par un acide monobasique, chaque équivalent d'acide ajouté dégage la même quantité de chaleur ; ainsi avec la baryte, base divalente, on a :



$Ba(OH)^2$ + 1 éq. HCl dégage + $13^{cal},85$,
$Ba(OH)^2$ + 2 éq. HCl » + 2 × $13^{cal},85$.

Il en est autrement dans l'opération réciproque. Si à 1 molécule d'acide polybasique on ajoute successivement 1, 2, 3 molécules de base monoacide, on obtient, en général, des quantités de chaleur très différentes à chaque addition (toujours décroissantes, sauf avec les acides sulfurique et oxalique), en sorte que chacune des fonctions acides paraît jouer un rôle distinct dans la neutralisation, ainsi que le montre le tableau suivant :

(*) H. Lescœur, *C. R.*, CXXIII, p. 811 ; 1896.

NEUTRALISATION par NaOH	HCl	SO^4H^2	PO^4H^3	ACIDE oxalique	ACIDE carbonique	ACIDE borique
1er équivalent	13c,7	14c,7	14c,7	15c,8	11c,10	11c,56
2e —	»	16,7	11,6	14,7	9,40	8,26
3e —	»	»	7,3	»	»	négligeable

Il en résulte que l'acide sulfurique et l'acide oxalique se caractérisent nettement comme bibasiques avec l'hélianthine ou le tournesol, le virage se faisant exactement quand on ajoute une trace d'alcali en sus des deux équivalents, tandis que l'acide phosphorique se comporte avec l'hélianthine comme un acide monobasique (la coloration rouge disparaissant lorsqu'on ajoute un peu d'alcali en sus du 1er équivalent) et avec la phtaléine comme un acide bibasique (la coloration rose apparaissant après le 2e équivalent d'alcali). Pour les mêmes raisons, l'acide carbonique est caractérisé comme monobasique d'une manière très nette par la phtaléine, d'une façon confuse par le tournesol, et pas du tout par l'hélianthine.

Ce ne sont donc, d'une façon générale, que les acides monobasiques et quelques rares acides bibasiques (sulfurique et oxalique) que l'on peut titrer exactement par les alcalis en présence des indicateurs colorés, tandis que les bases minérales solubles sont toutes titrables exactement par liqueurs acides.

Cette différence dans le rôle des fonctions acides et basiques des composés polyvalents n'est qu'apparente. Elle tient simplement à ce que toutes les bases minérales polyvalentes solubles sont très fortes — elles se réduisent, en pratique, aux bases alcalino-terreuses — et donnent par conséquent avec les acides forts des sels neutres qui, en solution aqueuse, ne présentent pas de trace appréciable d'hydrolyse : chaque molécule d'acide monobasique ajouté à une solution aqueuse d'une molécule de ces bases divalentes se combine donc *intégrale-*

ment à la base, et le virage de l'indicateur coloré ne peut avoir lieu que lorsqu'on ajoute un excès d'acide en sus des deux molécules. Il n'en est pas de même avec les acides polybasiques de force moyenne ou faible ; nous avons vu (chap. III, § 1) que les sels des acides faibles en solution sont toujours plus ou moins fortement hydrolysés, même quand ces acides sont combinés avec des bases fortes (comme le borate de soude par exemple), en donnant lieu à un équilibre régi par la loi générale :

$$\frac{\text{C acide libre} \times \text{C base libre}}{\text{C sel dissous non hydrolysé}} = k.$$

Les premières portions de l'alcali ajouté se combinent alors à peu près intégralement à l'acide dissous, et les dernières pas du tout, de façon à ce que l'égalité précédente soit satisfaite ; le virage de l'indicateur coloré se produira donc à une étape intermédiaire, et généralement d'une façon confuse, à moins qu'il ne puisse se former des sels acides d'une certaine stabilité (ces considérations s'appliquant aussi bien aux acides polybasiques qu'aux acides monobasiques).

Si l'on connaissait des bases minérales solubles polyacides de force moyenne ou faible, elles donneraient exactement le même résultat par suite de l'hydrolyse de leurs sels en solutions, fournissant dans l'équation précédente une valeur de k appréciable, tandis qu'avec la baryte, par exemple, cette valeur est sensiblement nulle ; et l'on aurait alors des dégagements décroissants de chaleur, pour chaque équivalent d'acide monobasique ajouté, — par suite, des titrages confus ou impossibles à réaliser comme avec les acides polybasiques faibles. On connaît d'ailleurs des bases organiques polyacides de force moyenne ou faible qui donnent précisément ce résultat : tel est le cas de l'éthylènediamine, base diacide, dont une molécule dégage $+ 12^{cal},5$ avec le premier équivalent d'HCl et

$+ 11^{cal},0$ avec le deuxième (*) ; l'orthophénylènediamine, base diacide, qui dégage $+ 7^{cal},0$ avec le premier HCl et $+ 3^{cal},1$ avec le deuxième (**), etc.

L'inégalité de force des différentes fonctions acides d'un même acide polybasique, et la divergence qu'offrent à cet égard, dans le titrage volumétrique, les composés métalliques basiques et acides polyvalents, ne sont donc que des anomalies apparentes, qui s'expliquent aisément par le degré d'hydrolyse plus ou moins grand des sels correspondants en solution aqueuse.

II. — MÉTHODES PONDÉRALES PAR DOUBLE DÉCOMPOSITION.

Ces méthodes sont de beaucoup les plus nombreuses en analyse minérale, où elles forment la majeure partie des méthodes dites de *voie humide*. Elles exigent la connaissance préalable des propriétés particulières de chaque sel insoluble ou très peu soluble utilisé, et de ses actions réciproques avec les sels solubles employés comme réactifs, dont l'étude doit être faite dans chaque cas particulier en s'appuyant sur les principes que nous avons précédemment établis. Déjà, au cours de l'exposé de ces principes, nous avons traité un assez grand nombre de cas spéciaux pris comme exemples ; nous les complèterons par l'étude de la méthode générale de recherche et de séparation des métaux par l'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins, qui constitue une étape nécessaire dans presque toutes les analyses de minerais métalliques.

Recherche et séparation des métaux par l'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins. — Au moyen de H^2S, on divise pratiquement les métaux en deux grandes classes : les

(*) A. Colson et Darzens, *C. R.*, CXVIII, 250 ; 1894.
(**) Vignon, *C. R.*, CIX, 477 ; 1889.

métaux précipitant par H^2S en liqueur acide, et les métaux ne précipitant pas dans les mêmes conditions.

Les sulfures précipités en liqueur acide sont à leur tour subdivisés en deux groupes par les sulfures alcalins qui dissolvent les uns (sulfures des métaux à fonction acide donnant des sulfosels) et ne dissolvent pas les autres (sulfures de métaux à fonction basique).

Les métaux qui n'ont pas été précipités par H^2S en solution acide sont également partagés en deux groupes par les sulfures alcalins qui précipitent les uns (sulfures insolubles dans l'eau, mais facilement solubles dans les acides) et ne précipitent pas les autres (sulfures solubles dans l'eau).

Cette méthode n'aurait aucune généralité et ne pourrait servir qu'à des séparations particulières, si les quatre groupes de métaux ainsi formés au moyen de ces deux réactifs contenaient des nombres très inégaux d'éléments; mais il se trouve que, par une circonstance toute fortuite, ces quatre groupes contiennent chacun presque exactement le même nombre de métaux en s'en tenant aux éléments les plus importants ou les plus répandus dans la nature, ce qui donne le maximum d'effet utile dans l'emploi de ces deux réactifs :

Métaux précipités par H^2S en liqueur acide		Métaux non précipités par H^2S en liqueur acide	
Sulfures solubles dans les sulfures alcalins	Sulfures insolubles dans les sulfures alcalins	Métaux précipités par les sulfures alcalins	Métaux non précipités par les sulfures alcalins
Arsenic Antimoine Etain Or Platine	Mercure Argent Cuivre Plomb Bismuth Cadmium	Zinc Nickel Fer Manganèse Aluminium Chrome	Baryum Strontium Calcium Magnésium Sodium Potassium

Voyons maintenant les conditions à réaliser pour que cette méthode donne des résultats certains.

1° *Séparation par* H^2S *en deux classes.* — La précipitation des métaux de leurs solutions salines par H^2S est une réaction d'équilibre, limitée par la redissolution du sulfure dans l'acide du sel mis en liberté. Avec quelques métaux, la solubilité du sulfure dans les acides les plus forts, moyennement dilués, est extrêmement faible, et la précipitation aussi complète qu'on puisse le désirer (arsenic, argent, mercure, cuivre) ; toutefois tous les sulfures métalliques précipités sont susceptibles d'être redissous dans un acide fort concentré, l'acide chlorhydrique par exemple, et il est nécessaire de ne pas dépasser un certain taux d'acidité pour une précipitation pratiquement complète des métaux plomb, bismuth, cadmium, antimoine et étain. De plus, les propriétés des sulfures métalliques varient d'une façon continue d'un métal à l'autre, et certains métaux forment la transition d'une classe à la classe voisine. C'est ainsi que le sulfure de cadmium se redissout dans HCl assez dilué et que le zinc précipite partiellement d'une liqueur contenant une faible proportion de cet acide libre : l'action de H^2S sur SO^4Zn limitée par celle de SO^4H^2 sur ZnS a précisément été l'un des premiers équilibres étudiés, comme nous l'avons vu, et l'équilibre est régi par la loi

$$\frac{C^{i}_{SO^4Zn} C^{i'}_{H^2S}}{C^{i''}_{SO^4H^2}} = k,$$

k ayant une valeur égale en moyenne à 2,4 à la température ordinaire, d'après les observations de W. Ostwald (Voir chap. IV, § 3). La précipitation peut même devenir pratiquement totale en partant d'une solution neutre de SO^4Zn, si $C^{i}_{SO^4Zn}$ est réduite à une valeur extrêmement faible, car la concentration de SO^4H^2 ne peut, dans ce cas, dépasser celle que possède SO^4Zn au début, et tend vers cette valeur finie déterminée : il suffit de faire croître la concentration de H^2S à un taux encore assez modéré

pour que la précipitation devienne totale en liqueur étendue.

Il faut donc ajouter une assez forte proportion d'acide fort libre pour que le zinc ne précipite pas du tout. D'autre part, il faut que l'acidité soit assez faible pour que le plomb et le cadmium, dont le coefficient *k* n'est pas très supérieur à celui du zinc, soient entièrement précipités par H^2S : on voit donc que la séparation des métaux en deux groupes par H^2S est loin d'être rigoureusement exacte et que même, pour qu'elle soit approximative, il est nécessaire de partir de liqueurs d'acidité soigneusement déterminée.

Une circonstance particulière vient, il est vrai, faciliter beaucoup la réalisation des conditions voulues pour une bonne séparation : c'est la solubilité modérée de l'hydrogène sulfuré, dont à 15° 1 litre d'eau dissout seulement à saturation 0,13 molécule. C'est une concentration relativement faible, et c'est parce qu'elle ne peut pas dépasser ce chiffre, dans les conditions habituelles des analyses où l'on opère à la pression atmosphérique, que les métaux comme le nickel et le fer ne sont pas du tout précipités en solution de chlorure neutre par un courant prolongé de gaz sulfhydrique : la concentration de l'acide chlorhydrique provenant de la double décomposition est encore suffisante, même en liqueur très diluée, pour contre-balancer l'effet de H^2S à la concentration maxima, et il ne se produit aucun précipité, ou, du moins, il suffit de quelques gouttes d'acide libre pour l'empêcher à coup sûr. Il est à remarquer que, si la solubilité de H^2S avait été beaucoup plus forte ou beaucoup plus faible, il y aurait eu un déplacement des métaux à la limite de chaque classe : plus faible, le cadmium serait descendu dans le troisième groupe; plus forte, le zinc et peut-être le nickel fussent passés dans le second.

En observant la règle d'ajouter à la liqueur *neutre*

un dixième d'acide chlorhydrique concentré, et de saturer la solution d'H^2S à froid, la séparation en deux groupes est aussi exacte que possible, mais avec un entraînement de traces de zinc dans le second groupe.

2° *Subdivision des deux classes en quatre groupes par les sulfures alcalins.* — Il n'y a à considérer que la première classe au point de vue des précautions spéciales à prendre, la solubilité ou l'insolubilité dans l'eau des sulfures de la seconde classe étant très tranchée. Pour subdiviser les sulfures de la première classe en sulfures solubles ou insolubles dans les sulfures alcalins, il faut s'adresser de préférence au sulfure de sodium, moins hydrolysé que le sulfure d'ammonium. Celui-ci donne, en effet, une petite proportion d'ammoniaque libre qui agit sur les métaux susceptibles, comme le cuivre, de donner avec l'ammoniaque des complexes solubles, et fait passer un peu de cuivre en solution.

Avec l'arsenic, l'antimoine et l'étain, la formation des sulfosels est immédiate et la redissolution rapide; pour l'or et surtout pour le platine, elle est beaucoup plus lente, et, dans ce cas, la redissolution est difficilement complète, la fonction acide du sulfure de platine étant très peu marquée. C'est, d'ailleurs, une règle assez générale, que la fonction acide des éléments d'une même famille diminue au fur et à mesure que le poids atomique s'élève et inversement pour la fonction basique; on peut le vérifier dans les séries : Az, Ph, As, Sb, Bi, — Li, Na, K, Rb, — Ca, Sr, Ba, — etc. (*). Le platine, qui se rattache à la famille de l'étain, fait ainsi la transition des sulfures à fonction acide, aux sulfures à fonction basique.

(*) D'après des recherches récentes de C. MATIGNON (*C. R.*, t. CXLII, p. 276; 1906), les oxydes des terres rares feraient exception à cette règle : dans la série : La, Pr, Nd, Sm, la fonction basique diminue quand la masse atomique de l'élément métallique augmente.

III. — MÉTHODES FONDÉES SUR L'HYDROLYSE.

Caractères généraux de ces méthodes. — Bien que les phénomènes d'hydrolyse soient réversibles, il arrive dans certains cas que la décomposition donnant un précipité soit assez complète pour que le précipité puisse servir au dosage quantitatif du sel hydrolysé : tel est le cas du bismuth, de l'étain, du titane, de l'alumine, de l'oxyde ferrique.

Nous avons vu (chap. III, § 1) que la décomposition des sels par l'eau, présente, comme toutes les doubles décompositions salines, des vitesses très différentes, suivant que la décomposition est *simple* (séparation de l'acide et de la base) ou *complexe* (formation d'un sel dit *basique*) : dans le premier cas, elle est immédiate ; dans le second, qui est le seul à envisager dans les méthodes d'analyse fondées sur l'hydrolyse, elle exige un temps plus ou moins long pour arriver à l'état d'équilibre définitif, ce délai dépendant de la nature des corps en présence, de la température et de la dilution.

Pour l'hydrolyse du chlorure de bismuth, la limite est atteinte en quelques minutes à froid. Au contraire, la décomposition hydrolytique des sels de SnO^2, TiO^2, Fe^2O^3 est très lente à froid, et la limite n'est atteinte qu'au bout d'un temps considérable : comme cette décomposition absorbe de la chaleur, on l'accélère beaucoup en portant les liqueurs à l'ébullition. Pour les sels faiblement hydrolysés, comme les acétates de protoxydes métalliques, l'accélération de l'hydrolyse n'est pas très sensible par l'élévation de température, et cette inégale rapidité permet de faire la séparation de Fe^2O^3 d'avec les métaux de la série magnésienne.

Pour les chlorures de bismuth et d'antimoine dont la décomposition dégage de la chaleur, c'est, au contraire,

en refroidissant le plus possible la liqueur que l'on obtient la décomposition la plus rapide et la plus complète.

On peut choisir l'acide du sel à hydrolyser de façon que la limite de décomposition soit maxima : c'est ainsi que, par ébullition prolongée, les sulfates de SnO^2 et TiO^2 précipitent beaucoup plus complètement que les chlorures; pour le bismuth, la précipitation est plus complète avec le chlorure qu'avec l'azotate. Ces différences tiennent à ce que, dans l'équation d'équilibre de la réaction : $C^{ni}C'^{n'i'} = kC''^{n''i''}C'''^{n'''i'''}$, le coefficient k varie d'un sel à l'autre, et il faut choisir l'acide du sel pour lequel la transformation est la plus complète (k minimum). En général, l'hydrolyse est d'autant plus complète pour un même oxyde que l'acide est plus faible (dégage moins de chaleur en se combinant à l'oxyde) : c'est ainsi que la précipitation de Fe^2O^3, SnO^2, TiO^2 par hydrolyse est plus rapide et complète si l'on part d'une liqueur chlorhydrique ou sulfurique, en ajoutant un acétate alcalin en excès, ce qui a pour effet de combiner l'acide fort à l'alcali et de faire passer Fe^2O^3, SnO^2 et TiO^2 à l'état d'acétate incomparablement plus hydrolysé que les chlorures ou sulfates.

La *dilution* a toujours pour effet d'accroître l'hydrolyse. Si nous prenons, par exemple, la décomposition du chlorure de bismuth :



$$BiCl^3 + H^2O \rightleftarrows BiOCl + 2HCl,$$

la loi qui régit l'équilibre est ici (en supposant les coefficients i égaux), BiOCl étant insoluble :

$$C_{BiCl^3}C_{H^2O} = kC^2_{HCl}.$$

Or C^2_{HCl} a une valeur finie maximum qui correspond à la décomposition complète de $BiCl^3$; k a également une valeur finie, d'ailleurs très petite, et leur produit garde par suite une valeur finie. Si donc on fait croître indéfi-

niment C_{H^2O}, la valeur de C_{BiCl^3} (concentration du chlorure de bismuth restant en solution) décroîtra indéfiniment et prendra une valeur aussi petite que l'on voudra. On ne peut pas en pratique donner à C_{H^2O} une valeur supérieure à celle qui correspond à des ballons de 2 litres au maximum contenant environ 1 gramme de métal sous forme de chlorure, mais cela suffit pour obtenir une précipitation complète de $BiCl^3$ pour lequel le coefficient k est très petit. Pour le chlorure d'antimoine, le coefficient k a une valeur beaucoup plus grande, en sorte que, quoiqu'en apparence les deux chlorures soient aussi aisément précipités l'un que l'autre par l'eau, on ne peut pas atteindre pour Sb, avec les récipients usuels, une précipitation assez complète pour que cette méthode soit applicable aux séparations de l'antimoine.

On voit donc, en définitive, que l'étude des conditions à observer dans les méthodes basées sur l'hydrolyse doit comprendre :

1° Le choix de l'acide du sel donnant la lissociation maximum;

2° L'examen de la stabilité de tous les sels formés par l'acide choisi avec tous les oxydes présents dans la solution;

3° La détermination du signe thermique de l'hydrolyse permettant de savoir à quelle température il convient d'opérer.

Nous prendrons comme exemple de l'application de ces principes la méthode dite « des acétates », fréquemment employée pour la séparation du fer et de l'alumine d'avec les oxydes alcalino-terreux et les protoxydes des métaux de la série magnésienne (Mg, Zn, Mn, Ni, Cu), qui se trouvent fréquemment associés dans les minerais oxydés de fer ou de zinc, et dans les sulfures métalliques.

Méthode dite « des acétates ». — Les protoxydes des métaux énumérés ci-dessus sont des bases de force

moyenne qui donnent avec l'acide acétique et ses homologues des sels assez stables pour n'être pas pratiquement décomposés par ébullition de quelques minutes. Au contraire, les acétates de Fe^2O^3 et Al^2O^3 sont décomposés en quelques instants à chaud et déposent un mélange d'oxyde et de sous-acétate insoluble dans l'eau. Le mode opératoire, basé sur cette différence de stabilité des acétates, est le suivant :

On part généralement d'une solution chlorhydrique des oxydes. Après avoir peroxydé le fer et neutralisé presque la liqueur, on ajoute un excès d'acétate alcalin suffisant pour transformer tous ces oxydes en acétates et n'avoir plus comme acide libre que l'acide acétique; on fait bouillir un quart d'heure : Al^2O^3 et Fe^2O^3 précipitent complètement en entraînant de très faibles proportions des autres métaux. On filtre et lave à l'eau bouillante, redissout le précipité par HCl, et un second traitement semblable, renouvelé encore au besoin, donne une séparation exacte.

Nous avons donc à examiner tout d'abord si, parmi les acides homologues de l'acide acétique ou de force semblable, l'acide acétique est le mieux indiqué par ses propriétés pour ce mode de séparation, car d'autres acides, tels que l'acide formique et l'acide succinique, ont été également proposés pour l'application de cette méthode.

Le choix de l'acide doit se faire d'après la chaleur de neutralisation d'une même base dissoute, la soude par exemple, par la série des acides de force analogue à l'acide acétique, et tous ceux qui donnent une chaleur de neutralisation supérieure sont à rejeter. Ceux qui donnent une chaleur inférieure à l'acide acétique pourront produire une précipitation plus complète avec Fe^2O^3; mais on devra vérifier si la différence de vitesse d'hydrolyse des sels de protoxyde de cet acide et du sel

de Fe^2O^3 reste suffisante pour que la séparation soit quantitative. En fait, c'est bien l'acide acétique qui convient le mieux, car sa chaleur de neutralisation par la soude ($13^{cal},3$) est inférieure à celle de l'acide formique ($13^{cal},4$) et des autres acides de la même série, qui donnent $13^{cal},5$ à $14^{cal},0$; elle est également plus faible que celle de l'acide benzoïque ($13^{cal},7$) et de l'acide succinique bibasique, qui donne $13^{cal},6$ avec le premier équivalent de soude. Il n'y a donc aucun intérêt à remplacer l'acide acétique par l'acide formique ou l'acide succinique, en vue de rendre la précipitation de Fe^2O^3 plus complète (*).

Dans la série des acides minéraux (non réducteurs, ce qui est nécessaire pour laisser le fer au maximum), il n'existe pas non plus d'acides donnant avec les oxydes considérés des sels solubles dont la chaleur de formation soit inférieure à celle des acétates correspondants.

Quant au choix du sel alcalin de l'acide acétique à employer, on peut se demander s'il n'est pas préférable d'employer l'acétate d'ammoniaque au lieu de l'acétate de soude. L'acétate d'ammoniaque a l'avantage, il est vrai, de n'introduire dans les liqueurs que des sels s'éliminant par calcination, mais il offre l'inconvénient suivant : comme il est beaucoup plus hydrolysé que l'acétate de soude [7,60 p. 100 d'acétate d'ammoniaque dissocié contre 0,14 p. 100 d'acétate de soude d'après les recherches de Debbits(**)], les solutions d'acétate d'ammoniaque perdent de l'ammoniaque à l'ébullition et deviennent rapidement acides, ce qui, joint à l'hydrolyse appréciable d'AzH^4Cl,

---

(*) F. Schulze (*Chem. Centralblatt*, 1861, cité par Fresenius, p. 147 de la 6e édit. française) a conseillé le formiate de soude au lieu de l'acétate, parce que, suivant lui, le précipité de formiate ferrique basique est plus dense et plus facile à laver que l'acétate. Celui-ci nous paraît suffisamment dense en opérant avec un assez grand excès d'acétate alcalin, et l'avantage du formiate ne nous semble pas sérieux.

(**) Debbits, *Bull. de la Soc. Chim.*, nouvelle série, XVIII, p. 490 (1872), et XX, p. 258 (1873).

peut donner, en cas d'ébullition trop prolongée, un taux d'acidité suffisant pour empêcher la précipitation de l'oxyde ferrique d'être tout à fait complète. Il est donc préférable, à moins de circonstances spéciales à chaque cas déterminé, d'employer l'acétate de soude.

Nous avons, en second lieu, à étudier la stabilité des acétates de la série magnésienne aux différentes températures, et l'effet thermique de la dilution, pour déterminer quels sont les métaux qui se prêtent le mieux à la séparation par la méthode des acétates.

En vase clos, à la température de 175°, tous les acétates de la série magnésienne sont décomposés avec formation d'acide acétique libre et d'oxydes métalliques (Riban, *Encyclopédie* de Frémy). Cette action de la chaleur montre que, dans la méthode des acétates, il faut éviter avec soin de chauffer directement les parois des ballons non baignées par le liquide et qui peuvent atteindre ainsi une température assez élevée, sous peine de produire, ainsi que je l'ai constaté, des dépôts d'acétate basique ou d'oxydes de zinc, nickel, etc., aux dépens du liquide de mouillage.

Pour les solutions à la pression ordinaire, on peut diviser les acétates en trois groupes :

1° Ceux qui pratiquement ne sont décomposés ni à froid ni à chaud : ce sont les acétates alcalins, — à l'exception de l'acétate d'ammoniaque, qui dès 55° donne des signes manifestes de dissociation, — et les acétates alcalino-terreux et de magnésium ;

2° Les acétates qui se décomposent *lentement* à froid et à chaud : ce sont les acétates des protoxydes de la famille du fer (série magnésienne) et du cuivre. L'acétate de zinc en solution étendue, qui a été le mieux étudié à cet égard (*), et que l'on peut considérer comme le type

(*) M. Berthelot, *Méc. chim.*, t. II, p. 314.

de ces acétates, finit par se troubler à froid en perdant de l'acide acétique et déposant une petite quantité d'acétate basique (un dixième environ en un an) : à chaud, le même phénomène se produit plus rapidement. Mais, si l'on a soin d'éviter toute perte d'acide acétique, la liqueur reste limpide et, traitée par la potasse après refroidissement, elle dégage exactement la même quantité de chaleur, $5^{cal},40$, qu'avant chauffage. Il ne se produit donc là que des phénomènes parfaitement réversibles et rien de semblable à ce que nous allons voir pour l'acétate ferrique.

Il suffit d'ailleurs de laisser un léger excès d'acide acétique libre dans les solutions diluées des acétates de ce groupe, de façon à compenser les pertes par évaporation pendant le chauffage, pour éviter toute précipitation d'acétate basique.

3° Les acétates qui se décomposent lentement à froid et rapidement à chaud : ce sont les acétates des sesquioxydes de fer, d'aluminium et de chrome. La façon dont ils se décomposent est d'ailleurs très différente, suivant qu'il s'agit d'une solution d'acétate pur (obtenu par double décomposition entre des poids équivalents d'acétate de plomb et de sulfate métallique) ou d'une solution mélangée à un autre sel métallique (sulfate de soude, acétade de soude, etc.).

L'acétate ferrique est celui dont la stabilité a donné lieu aux études les plus complètes de la part de Péan de Saint-Gilles, M. Berthelot, etc. Une solution fraîche d'acétate ferrique donne lieu à un équilibre véritable entre l'acide acétique libre, un acétate basique et le sel non hydrolysé; mais, avec le temps, l'oxyde de fer mis en liberté éprouve une transformation irréversible, tout en demeurant en pseudo-solution, et perd la propriété de se combiner avec l'acide acétique avec lequel il coexiste : c'est ce que mettent en évidence les mesures calorimé-

triques effectuées par M. Berthelot (*) sur l'acétate ferrique pur.

Une solution fraîche (1 équivalent = 2 litres) traitée par la potasse (1 équivalent = 2 litres) dégage $8^{cal},87$, et donne encore le même chiffre trois semaines après. Au bout de deux mois, le dégagement monte à $10^{cal},39$, et au bout de dix-huit mois à $12^{cal},81$, chiffre presque égal à la chaleur de neutralisation de l'acide acétique par la potasse ($13^{cal},3$), ce qui montre que la dissociation de l'acétate ferrique a augmenté progressivement jusqu'à être à peu près totale. L'oxyde ferrique reste en solution colloïdale, et est précipitable par les sels métalliques. Avec une plus grande dilution, la dissociation s'effectue plus rapidement; dans 10 litres d'eau, le mélange dégage $12^{cal},82$ au bout de trois semaines.

A chaud, la dissociation est presque complète en quelques instants. La liqueur fraîche, qui dégageait $8^{cal},87$ à froid avec KOH, portée à 100° pendant quelques minutes, puis ramenée à la température ordinaire, reste limpide; mais, traitée immédiatement par KOH, elle dégage $12^{cal},72$: l'acide acétique et l'oxyde ferrique sont donc presque entièrement séparés et, en fait, si l'on ajoute à la solution du sulfate ou de l'acétate de soude, l'oxyde ferrique précipite. Toutefois, si l'on conserve la liqueur pendant plusieurs jours, il y a recombinaison progressive d'un peu d'acide acétique et d'oxyde ferrique, car la potasse dégage $12^{cal},56$ au bout de quatre jours et $12^{cal},13$ au bout de dix-huit jours; mais là s'arrête cette recombinaison, la presque totalité de l'oxyde ferrique ayant passé à l'état colloïde irréversible, insoluble dans l'acide acétique et dans l'acide sulfurique dilué, soluble encore dans HCl. Cette insolubilité de l'oxyde ferrique ainsi précipité dans l'acide acétique montre que la liqueur peut être initiale-

(*) *Ibidem*, p. 297.

ment acidulée par cet acide, à la condition de contenir un excès de sel de soude, acétate ou sulfate, qui accélère et rend complète la transformation de l'oxyde ferrique en complexe insoluble dans l'acide acétique, en le précipitant au fur et à mesure de la transformation de l'acétate ferrique en acide acétique et oxyde ferrique en pseudo-solution.

Le rôle de l'acétate alcalin ajouté dans la solution initiale chlorhydrique des oxydes est donc double : il produit l'hydrolyse par la formation des acétates, et il précipite l'oxyde ferrique colloïdal, qui, sans l'excès de sel alcalin, resterait en pseudo-solution et ne pourrait être séparé des autres métaux.

L'acétate d'alumine présente des propriétés identiques à celles de l'acétate ferrique : ses solutions peuvent être chauffées à 100° sans se troubler si elles sont pures ; mais la moindre trace de sels étrangers les précipite, d'après les observations anciennes de Gay-Lussac. Avec l'acétate chromique, l'hydrolyse est moins complète et l'acide acétique redissout toujours un peu d'oxyde. On doit donc proscrire la méthode des acétates en présence de sels de chrome, à moins d'avoir transformé ceux-ci au préalable en chromates alcalins.

L'effet de la dilution n'a été étudié, à notre connaissance, que pour l'acétate ferrique et l'acétate de zinc : pour le premier, elle absorbe — $0^{cal},56$ quand on étend de 2 litres à 12 litres ; pour le second, au contraire, elle dégage + $1^{cal},01$ (M. Berthelot). Cette circonstance est particulièrement favorable à la méthode des acétates, puisque, d'après le principe de l'opposition de l'action et de la réaction, une élévation de température doit rendre l'hydrolyse de l'acétate ferrique plus complète et celle de l'acétate de zinc moins avancée ; elle montre également qu'il convient de filtrer bouillant et de laver le précipité avec de l'eau chaude, au lieu d'opérer à

froid : on constate en effet que, si on laisse refroidir notablement les liqueurs avant de filtrer, le filtrat entraîne un peu de Fe^2O^3 (ou Al^2O^3) qu'on peut reprécipiter par une nouvelle ébullition.

En résumé, il résulte de cette discussion théorique que les conditions à réaliser en vue d'obtenir les meilleurs résultats possibles avec la méthode des acétates sont les suivantes :

1° Partir d'une liqueur franchement chlorhydrique, la neutraliser à peu près exactement par le carbonate de soude, puis ajouter un excès assez grand d'acétate de soude légèrement acidulé par l'acide acétique (le poids d'acétate étant au moins vingt fois plus grand que celui de Fe^2O^3 ou Al^2O^3 à précipiter);

2° Faire bouillir environ un quart d'heure, sans dépasser notablement ce délai, pour éviter la précipitation des acétates de protoxyde (une ébullition trop prolongée aurait aussi l'inconvénient de rendre trop fin le précipité qui traverse alors facilement les filtres);

3° Filtrer bouillant et laver le précipité avec de l'eau bouillante additionnée d'un peu d'acétate de soude, pour empêcher autant que possible la redissolution des acétates basiques;

4° Recommencer l'opération une deuxième et même, au besoin, une troisième fois, en redissolvant chaque fois le précipité sur filtre par l'acide chlorhydrique dilué bouillant, pour obtenir une séparation plus exacte, la nature colloïdale du précipité lui faisant entraîner par absorption une partie des sels en solution.

Ces déductions de la théorie sont exactement confirmées par la pratique des analyses de minerais de fer, de zinc, etc.

TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE III.

Étude des doubles décompositions salines par la méthode calorimétrique.

CHAPITRE IV.

La théorie électrolytique des doubles décompositions salines.

CHAPITRE V.

Objections à la théorie électrolytique.

CHAPITRE VI.

Procédés généraux d'analyse fondés sur les doubles décompositions salines.

CHAPITRE VII.

Étude de quelques méthodes fondées sur les doubles décompositions salines.

STATISTIQUE
de l'Industrie minérale de la France.

TABLEAUX DE LA PRODUCTION DES COMBUSTIBLES MINÉRAUX, DES FONTES, FERS ET ACIERS, EN 1905.

I. — Combustibles minéraux (*).

Chiffres comparatifs de 1904 *et* 1905.

PRODUCTION PAR DÉPARTEMENT.

DÉPARTEMENTS	NATURE DU COMBUSTIBLE	PRODUITS 1904	PRODUITS 1905
		tonnes	tonnes
Ain	Lignite	»	»
Allier	Houille	683.516	677.825
Alpes (Basses-)	Lignite	51.134	49.748
Alpes (Hautes-)	Anthracite	11.324	10.085
Ardèche	Houille et anthracite	46.748	47.672
	Lignite	2.305	2.175
Aude	Idem	»	1.270
Aveyron	Houille	1.058.519	1.061.731
	Lignite	5.867	7.135
Bouches-du-Rhône	Idem	553.800	588.918
Cantal	Houille	116.346	125.286
Corrèze	Idem	7.679	11.770
Corse	Anthracite	»	800
Côte-d'Or	Houille et anthracite	966	494
Creuse	Houille	149.866	163.197
Dordogne	Idem	»	»
	Lignite	70	20
Drôme	Idem	514	406
Gard	Houille	1.786.499	1.898.600
	Lignite	20.079	16.749
Hérault	Houille et anthracite	238.882	236.962
	Lignite	191	120
Isère	Anthracite	300.329	327.776
	Lignite	86	112
Landes	Idem	»	»
Loire	Houille et anthracite	3.531.849	3.679.594
Loire (Haute-)	Houille	221.999	201.518
Loire-Inférieure	Anthracite	18.771	23.223
Lot	Houille	994	2.965
Maine-et-Loire	Anthracite	13.345	11.337
Mayenne	Idem	49.957	48.000
Nièvre	Houille	132.606	146.289
Nord	Houille et anthracite	5.905.865	6.201.686
Pas-de-Calais	Houille	15.812.404	16.965.295
Puy-de-Dôme	Houille et anthracite	535.021	603.731
Pyrénées-Orientales	Lignite	3.124	3.035
Rhône	Houille	24.492	24.862
Saône (Haute-)	Idem	246.798	232.248
	Lignite	7.621	6.910
Saône-et-Loire	Houille et anthracite	1.803.505	1.790.539
Sarthe	Idem	40	900
Savoie	Anthracite	22.706	23.702
Savoie (Haute-)	Idem	215	135
Sèvres (Deux-)	Houille	21.453	18.787
Tarn	Idem	723.870	777.559
Var	Lignite	46	30
Vaucluse	Idem	2.392	2.050
Vendée	Houille	35.830	32.662
Vosges	Lignite	18.268	22.279
Yonne	Idem	75	77
Récapitulation	Houille et anthracite	33.502.394	35.347.230
	Lignite	665.572	701.034
Totaux		34.167.966	36.048.264
Augmentation			1.880.298

(*) Ces tableaux ont été publiés, par ordre de M. le Ministre des travaux publics, au *Journal officiel* du 21 février 1906. Les chiffres concernant l'année 1905 sont extraits des états *semestriels* fournis par les ingénieurs des mines et, par suite, *provisoires*; tandis que la statistique de 1904, résultant du dépouillement des états *annuels*, contient des chiffres *définitifs*.

PRODUCTION PAR BASSIN.

GROUPES GÉOGRAPHIQUES DE BASSINS	PRODUITS 1904	PRODUITS 1905	BASSINS ÉLÉMENTAIRES (*)	DÉPARTEMENTS OU LES BASSINS SONT SITUÉS	PRODUITS 1904	PRODUITS 1905
	tonnes	tonnes			tonnes	tonnes
			I. — Houille et Anthracite.			
Nord et Pas-de-Calais	21.718.269	23.166.981	Valenciennes	Pas-de-Calais, Nord	21.718.269	23.166.981
			Le Boulonnais (Hardinghen)	*Pas-de-Calais*	»	»
Loire	3.598.591	3.744.228	Saint-Etienne (et Rive-de-Gier)	Loire, *Rhône*	3.524.629	3.666.233
			Communay	Isère	42.250	39.772
			Sainte-Foy-l'Argentière	Rhône	24.442	24.862
			Le Roannais (Roanne)	Loire, *Rhône*	7.270	13.361
Bourgogne et Nivernais	1.975.322	1.970.827	Creusot et Blanzy	Saône-et-Loire	1.597.874	1.593.735
			Decize	Nièvre	132.606	146.289
			Epinac et *Aubigny-la-Ronce*	Saône-et-Loire, *Côte-d'Or*	148.087	145.534
			La Chapelle-sous-Dun	Saône-et-Loire	57.544	51.270
			Bert	Allier	38.245	33.505
			Sincey, *Forges*	Côte-d'Or, *Saône-et-Loire*	966	494
Gard	1.833.247	1.946.272	Alais	Gard, Ardèche	1.796.436	1.909.589
			Aubenas	Ardèche	29.690	29.617
			Le Vigan	Gard	7.121	7.066
Tarn et Aveyron	1.783.383	1.842.255	Aubin	Aveyron	1.041.148	1.045.726
			Carmaux et Albi	Tarn	723.870	777.559
			Rodez	Aveyron	17.371	16.005
			Saint-Perdoux	Lot	994	2.965
Bourbonnais	998.278	1.041.571	Commentry (et Doyet)	Allier	557.534	553.818
			Saint-Eloy	Puy-de-Dôme	353.007	397.251
			L'Aumance (Buxière-la-Grue)	Allier	82.627	83.080
			La Queune (Fins et Noyant)	Allier	5.110	7.422
Auvergne	520.359	533.284	Brassac	Haute-Loire, Puy-de-Dôme	341.516	329.785
			Champagnac et Bourg-Lastic	Cantal, Puy-de-Dôme	151.818	174.121
			Langeac	Haute-Loire	27.025	29.378
Alpes occidentales	292.324	321.926	Le Drac (La Mure)	Isère, *Hautes-Alpes*	257.843	286.644
			Maurienne-Tarentaise et Briançon	Hautes-Alpes, Savoie	34.030	33.787
			Oisans et le Grésivaudan	Isère	236	1.360
			Chablais et Faucigny	Haute-Savoie	215	135
Hérault	238.882	236.962	Graissessac, *Roujan*	Hérault	238.882	236.962
Vosges méridionales	246.798	232.248	Ronchamp	Haute-Saône	246.798	232.248

Creuse et Corrèze	157.545	174.967	Ahun	Creuse	131.440	142.504
			Bourganeuf	Creuse	18.426	20.693
			Meymac et Argentat, Cublac (Terrasson)	Corrèze, *Dordogne*	7.679	11.770
Ouest	139.396	134.909	Vouvant et Chantonnay	Deux-Sèvres, Vendée	57.283	51.449
			Le Maine	Mayenne, Sarthe	47.809	48.900
			Basse-Loire	Loire-Inférieure, Maine-et-Loire	32.116	34.560
			Saint-Pierre-la-Cour	*Mayenne*	2.188	»
			Le Cotentin (le Plessis)	*Manche*	»	»
Corse	»	800	Osani	Corse	»	800
Les Maures	»	»	*Les Maures (Fréjus)*	*Var, Alpes-Maritimes*	»	»
Les Pyrénées	»	»	*Ibantelly, Durban et Ségure*	*Basses-Pyrénées, Aude*	»	»
Totaux pour les houilles	33.502.394	35.347.230			33.502.394	35.347.230

II. — Lignite.

Provence	604.980	638.696	Fuveau (Aix)	Bouches-du-Rhône, *Var*	553.800	588.918
			Manosque	Basses-Alpes, *Vaucluse*	51.134	49.748
			La Cadière	Var, *Alpes-Maritimes*	46	30
Vosges méridionales	25.889	29.189	Norroy	Vosges	18.268	22.279
			Gouhenans, *Gémonval*	Haute-Saône	7.621	6.910
Comtat	24.047	20.435	Bagnols, Orange, Banc-Rouge, *Vagnas*	Gard, Vaucluse, Ardèche	18.138	16.452
			Barjac et Célas	Gard	4.896	3.137
			Méthamis	Vaucluse	1.013	846
			Montoulieu	*Hérault*	»	»
Sud-Ouest	9.981	12.119	Millau et Trévezel	Aveyron, Gard	6.596	7.674
			Estavar	Pyrénées-Orientales	3.124	3.035
			La Caunette	Hérault, *Aude*	191	1.390
			Le Sarladais	Dordogne	70	20
			Saint-Lon, Larquier, Orignac	*Landes, Hautes-Pyrénées*	»	»
			Murat	*Cantal*	»	»
Haut-Rhône	600	518	Hauterives, *Montélimar*	Drôme	514	406
			La Tour-du-Pin	Isère	86	112
			Dourres, Vercia	*Ain, Jura*	»	»
			Chambéry et Entrevernes	*Savoie, Haute-Savoie*	»	»
Yonne	75	77	Joigny	Yonne	75	77
Totaux pour les lignites	665.572	701.034			665.572	701.034
Totaux généraux	34.167.966	36.048.264			34.167.966	36.048.264

(*) Les bassins dont les mines n'ont pas été exploitées, ainsi que les départements correspondants, ont leurs noms en caractères *italiques*.

II. — Industrie sidérurgique (*).

TABLEAU DE LA PRODUCTION DES FONTES PENDANT L'ANNÉE 1905.

DÉPARTEMENTS	FONTES DE MOULAGE ou MOULÉES EN PREMIÈRE FUSION		FONTES D'AFFINAGE		FONTE BESSEMER	FONTE THOMAS	FONTES SPÉCIALES	PRODUCTION TOTALE
	au coke	au bois	au coke	au bois				
	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes
Allier	10.423	»	3.884	»	»	»	»	14.307
Ardèche	»	»	1.441	»	»	»	»	1.441
Ariège	1.257	»	16.846	»	»	»	»	18.103
Aveyron	2.444	»	37.304	»	»	»	»	39.748
Bouches-du-Rhône	2.042	»	56	»	»	»	9.359	11.457
Cher	12.944	»	»	»	»	»	»	12.944
Dordogne	»	280	»	»	»	»	»	280
Gard	5.707	»	23.902	»	34.786	»	2.415	66.810
Gironde	20.287	»	14.320	»	»	»	5.124	39.731
Isère	»	»	31.775	»	»	»	3.000	34.775
Landes	27.906	1.650	»	1.703	30.691	»	6.918	68.868
Loire	354	»	17.745	»	»	»	»	18.099
Loire-Inférieure	9.674	»	29.601	»	»	»	»	39.275
Lot-et-Garonne	31.000	»	1.000	»	»	»	»	32.000
Marne (Haute-)	26.906	301	18.439	»	»	»	4.616	50.262
Meurthe-et-Moselle	461.341	»	312.556	»	6.040	1.335.047	1.676	2.116.660
Nord	40.726	»	113.064	»	»	133.919	»	287.709
Pas-de-Calais	6.100	»	12.200	»	85.807	»	»	104.107
Pyrénées-Orientales	»	»	»	1.722	»	»	»	1.722
Rhône	2.854	»	12.193	»	»	»	»	15.047
Saône (Haute-)	»	73	»	1.095	»	»	»	1.168
Saône-et-Loire	228	»	28.540	»	»	61.795	»	90.563
Tarn	5.157	»	6.317	»	»	»	»	11.474
TOTAUX	667.350	2.304	681.183	4.520	157.324	1.530.761	33.108	3.076.550

(*) Ces tableaux représentent la totalisation des tableaux semestriels publiés au *Journal officiel* du 20 septembre 1905 et du 6 avril 1906. — Il n'a pas été possible de faire la comparaison avec l'année 1904, à raison des modifications apportées, à partir de 1905, dans la classification des divers produits sidérurgiques.

TABLEAU DE LA PRODUCTION DES FERS ET ACIERS SOUDÉS OUVRÉS PENDANT L'ANNÉE 1905.

DÉPARTEMENTS	FERS ET ACIERS MARCHANDS			TOLES			PRODUCTION TOTALE
	obtenus par puddlage	obtenus par affinage au charbon de bois	obtenus par réchauffage de fers et aciers bruts, de massiaux et de vieux fers	obtenues par puddlage	obtenues par affinage au charbon de bois	obtenues par réchauffage de fers et aciers bruts, de massiaux et de vieux fers	
	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes
Aisne	»	»	»	»	»	986	986
Allier	11.246	»	»	412	»	»	11.658
Ardennes	60.218	»	12.675	6.264	»	851	80.008
Ariège	9.325	»	1.643	»	»	»	10.968
Aube	3.695	»	3.920	»	»	»	7.615
Aveyron	4.440	»	2.981	»	»	»	7.421
Bouches-du-Rhône	»	»	2.356	»	»	»	2.356
Charente	»	»	80	»	»	»	80
Côte-d'Or	»	»	14.859	»	»	699	15.558
Dordogne	1.160	»	1.190	»	»	»	2.350
Doubs	»	1.442	4.502	»	475	4.391	10.810
Eure	»	»	5.016	»	»	»	5.016
Garonne (Haute-)	»	272	2.052	»	»	»	2.324
Isère	608	»	1.530	»	»	»	2.138
Jura	5.441	»	4.954	1.187	»	2.587	14.169
Landes	342	563	»	»	»	»	905
Loire	5.163	»	8.850	13	»	460	14.486
Loire-Inférieure	170	»	4.819	»	»	5.665	10.654
Marne (Haute-)	48.070	480	37.937	6.360	»	2.688	95.535
Meurthe-et-Moselle	20.882	»	34.295	7.937	»	863	63.977
Meuse	1.587	»	»	»	»	»	1.587
Nièvre	1.493	»	374	55	»	»	1.922
Nord	88.222	»	171.256	11.828	»	17.329	288.635
Pyrénées-Orientales	»	47	»	»	»	»	47
Saône (Haute-)	»	»	»	»	»	2.125	2.125
Saône-et-Loire	»	»	25.728	25	»	843	26.596
Sarthe	»	»	14	»	»	»	14
Savoie	»	»	155	»	»	»	155
Savoie (Haute-)	»	»	1.129	»	»	1.250	2.379
Seine	»	»	19.423	»	»	»	19.423
Seine-et-Oise	»	»	3.054	»	»	»	3.054
Somme	870	»	1.761	»	»	118	2.749
Tarn	152	»	2.389	»	»	»	2.541
Vosges	»	»	7	»	»	1.355	1.362
Totaux	263.084	2.804	368.949	34.081	475	42.210	711.603

TABLEAU DE LA PRODUCTION DES ACIERS FONDUS PENDANT L'ANNÉE 1905.

C. B. — Au convertisseur Bessemer (acide).
C. T. — Au convertisseur Thomas (basique).
M. — Au four Martin.

DÉPARTEMENTS	RAILS	ACIERS MARCHANDS y compris les bandages de roues	TOLES	PIÈCES de FORGE	MOULAGES D'ACIER	TOTAL des ACIERS fondus ouvrés	LINGOTS — Production totale	LINGOTS — Livrés à d'autres usines	BLOOMS ET BILLETTES — Production totale	BLOOMS ET BILLETTES — Livrés à d'autres usines
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes
Aisne	»	»	»	»	1.510	1.510	»	»	»	»
Allier	»	21.975	12.762	830	1.000	36.567	M. 36.300	M. 19.300	»	»
Ardennes	»	24.875	20.334	130	1.418	46.757	M. 44.555	M. 4.127	M. 3.242	M. 3.242
Ariège	»	2.704	»	832	28	3.564	M. 6.398	»	»	»
Aveyron	2.422	23.782	1.892	»	»	28.096	M. 33.169	»	M. 375	M. 375
Bouches-du-Rhône	»	»	»	107	446	553	M. 1.068	M. 640	»	»
Côte-d'Or	»	304	102	97	22	525	»	»	M. 81	M. 33
Gard	33.762	19.077	»	»	295	53.134	C. B. 32.663 M. 33.368	C. B. 202 M. 1.292	C. B. 87 M. 1.147	C. B. 2 M. 479
Isère	»	3.179	»	»	5	3.184	M. 4.889	M. 34	M. 86	M. 16
Jura	»	6.313	5.704	»	261	12.278	M. 7.753	»	»	»
Landes	19.040	25.656	»	»	»	44.696	C. B. 31.614 M. 15.144	»	»	»
Loire	353	32.452	15.979	13.343	2.341	64.468	M. 77.581	M. 2.427	M. 18.353	M. 1.283
Loire-Inférieure	7.443	9.235	10.477	»	446	27.601	C. B. 3.536 M. 45.593	C. B. 312	»	»
Marne (Haute-)	»	»	»	»	2.160	2.160	M. 23.758	»	C. B. 190 M. 8.936	M. 1.143
Meurthe-et-Moselle	132.744	247.238	28.644	14.554	2.802	425.982	C. T. 1.082.438 M. 32.166	C. T. 89.046	C. T. 639.134 M. 12.569	C. T. 410.931 M. 5.672
Meuse	»	»	»	»	1.350	1.350	M. 10.018	»	M. 15.501	M. 336
Morbihan	»	»	19.608	»	»	19.608	M. 27.771	»	»	»
Nièvre	21	1.821	359	1.144	1.087	4.432	M. 13.242	M. 276	M. 4.692	M. 282
Nord	46.268	97.562	86.706	»	2.213	232.689	C. T. 138.493 M. 182.948	C. T. 1.366 M. 2.278	C. B. 8.300 C. T. 131.676 M. 43.444	C. B. 8.300 C. T. 19.423 M. 7.020
Oise	»	20.948	16.769	»	98	37.815	M. 45.247	»	C. T. 24.639 M. 1.674	C. T. 10.285 M. 692

Pas-de-Calais	30.000	26.537	»	»	3.885	67.028	C. B. 31.638 M. 7.330	»	C. B. 50.582 M. 7.340	»
Rhin (Haut) (territ. de Belfort)	»	2.660	»	»	»	2.660	M. 4.539	»	»	»
Saône-et-Loire	4.189	65.996	52.519	5.532	2.280	130.522	C. B. 156 C. T. 64,580 M. 92,810	M. 37	»	»
Savoie	»	»	»	»	»	»	M. 600	M. 600	»	»
Seine	»	»	»	554	1.746	2.300	»	»	»	»
Seine-Inférieure	»	»	»	»	1.008	1.008	»	»	»	»
Tarn	»	1.537	»	»	34	1.571	»	»	»	»
Vosges	»	991	1.910	»	»	2.901	»	»	»	»
							C. B. 99.607 C. T. 1.285.511 M. 725.247	514 90.412 31.011	42.059 795.449 117.446	8.302 440.639 20.573
Totaux	282.848	634.782	273.765	37.123	26.441	1.254.959	2.110.365	121.937	954.954	469.514

LES
DÉNIVELLATIONS DE LA VOIE
ET LES
OSCILLATIONS DU MATÉRIEL DES CHEMINS DE FER

Par M. Georges MARIÉ,
Ingénieur, Chef de division de la Compagnie P.-L.-M., en retraite.

(*Suite et fin.*)

TROISIÈME PARTIE (*).

QUESTIONS DIVERSES.

INTRODUCTION.

Dans mon premier mémoire, j'ai étudié les oscillations d'un poids unique sur ressort circulant sur une voie ayant des dénivellations périodiques.

Dans mon deuxième mémoire, j'ai donné l'application

(*) Voir, pour la Ire partie, la 5e livr. 1905, p. 491-526, et, pour la IIe partie, la 8e livr. 1905, p. 113-147.

aux véhicules de la pratique et l'étude des oscillations des véhicules en long et en travers.

Dans le mémoire qui va suivre, je vais donner la solution de divers problèmes concernant toujours les oscillations dues à des anomalies verticales de la voie, avec de nombreuses applications pratiques de mes études.

J'étudierai, notamment, les oscillations dues aux dénivellations provenant de traverses affaissées. Je montrerai le rôle que joue, dans ce problème, l'inertie des roues; je donnerai le calcul de l'action gyroscopique des roues dans les mêmes problèmes, question qui a été souvent posée.

Je montrerai la concordance des résultats de mes trois mémoires avec l'observation de la pratique et avec des vérifications expérimentales importantes.

Enfin je donnerai mes conclusions relatives à l'étude des oscillations dues aux dénivellations de la voie.

I. — Oscillations des véhicules à plus de deux essieux.

§ 1. Le véhicule a plusieurs essieux à une distance égale à la longueur des rails, avec joints de rails concordants. — Si la distance des essieux est égale à la longueur des rails, *supposés à joints concordants*, il est évident que le véhicule oscillera comme le poids unique de mon premier mémoire, d'un seul bloc. Dans ce cas, les méthodes et conclusions de mon premier mémoire s'appliquent exactement.

Ce cas est le plus défavorable; il ne donne rien de l'avantage qu'on reconnaît habituellement aux essieux multiples, c'est de contrarier les oscillations les unes par les autres ; il est vrai qu'on ne le rencontre presque jamais en pratique, surtout avec les rails longs que l'on adopte à présent.

§ 2. **Le véhicule a trois essieux, l'écartement des essieux extrêmes étant égal à la longueur des rails.** — J'arrive à un cas qu'on rencontre dans la pratique, c'est le cas de trois essieux, l'écartement des essieux extrêmes étant égal à la longueur des rails, avec joints de rails concordants. Je suppose que les trois essieux soient également chargés.

Je représente (*fig.* 1) les quatre positions principales de mon véhicule circulant sur la voie dentelée théorique à crans de mon premier mémoire, et je vais étudier les oscillations qui en résultent.

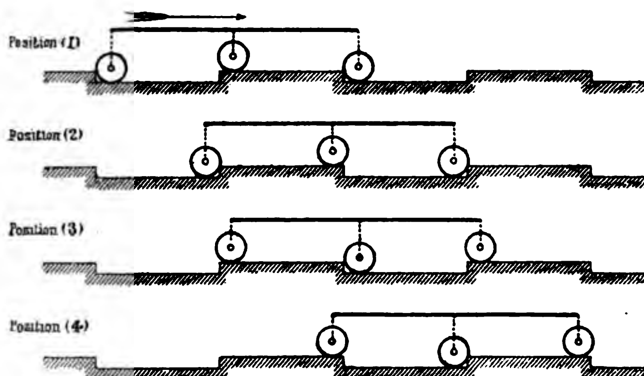


Fig. 1.

Je supposerai, comme dans mon premier mémoire, que je me place dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire que le véhicule ait une oscillation préalable et qu'il soit au sommet de son oscillation au moment précis où les roues extrêmes viennent de faire la chute et sont dans la position (1). Nous allons construire le tracé graphique des oscillations de l'ensemble du poids total P de la caisse.

Je reprends (*fig.* 2) le tracé graphique de la *fig.* 10 de mon premier mémoire, pour le cas où la condition de convergence $h = 2fa$ est exactement remplie. Il s'ap-

pliquerait sans modification au cas actuel si l'on supprimait l'essieu du milieu; alors OA représenterait la courbe des compressions de l'ensemble de tous les ressorts sans frottements; OA_1 représenterait la courbe avec frottements positifs et OA_2 avec frottements négatifs.

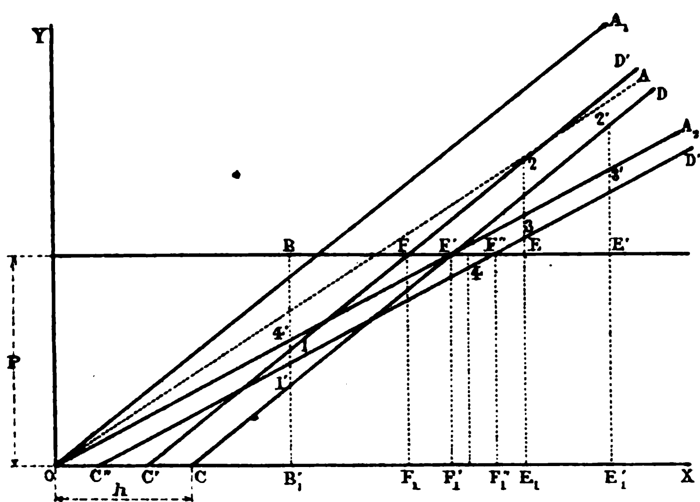


Fig. 2.

L'oscillation complète suivrait le tracé 1'-2'-3'-4' comme dans mon premier mémoire et, dans ce cas, les oscillations continueraient, indéfiniment pareilles, comme on l'a vu. Maintenant supposons que l'essieu du milieu fonctionne. Considérons la position (1) de la *fig.* 1; si nous la comparons avec ce qui arriverait si le véhicule suivait la voie rectiligne supérieure, on voit qu'elle en diffère en ce que deux essieux ont fait la chute h. Donc la courbe de compression des six ressorts sera non pas CD de la *fig.* 1, mais une parallèle C'D' coupant l'axe des x à une distance de O égale à 2/3 de h. La droite C'D' repré-

sentera donc la courbe des compressions des ressorts quand le véhicule va de la position (1) à la position (2) de la *fig.* 1. Alors, en appliquant toujours les mêmes principes, l'amplitude de l'oscillation simple sera telle que FE = FB; cette amplitude sera donc égale à BE; *elle est bien inférieure à l'amplitude* BE′ *du cas de deux essieux.*

Passons à l'oscillation de retour, quand le véhicule passera de la position (3) à la position (4).

La courbe de compression des 6 ressorts ne sera plus OA_2, comme dans le cas de 2 essieux, mais bien une droite C″D″, parallèle à OA_2, et passant par le point C″ qui est à une distance de O égale à $\frac{h}{3}$; en effet, dans ce parcours du véhicule, il n'y a qu'un essieu sur trois dont les roues aient subi la dénivellation h.

Donc l'oscillation de retour suivra la ligne (3...4), suivant mes règles habituelles.

En résumé, l'oscillation totale est *beaucoup plus petite* et surtout *beaucoup plus rapidement convergente* qu'avec deux essieux, dans ce cas particulier; c'est un résultat conforme à la pratique et qui ne doit surprendre personne.

§ 3. **Application aux locomotives.** — Pour les locomotives ordinaires à plusieurs essieux sans balanciers, on pourrait encore étudier un cas simple analogue; on montrerait encore que l'influence des essieux multiples est d'autant plus favorable que le nombre d'essieux est plus grand.

§ 4. **Le véhicule a plusieurs essieux à un écartement quelconque.** — Nous venons d'étudier les cas les plus défavorables des véhicules à plusieurs essieux. Maintenant, si l'écartement des essieux est absolument quelconque, sans aucun rapport simple avec l'écartement des rails, mes méthodes ne s'appliquent plus. Peut-être arri-

vera-t-on un jour à résoudre la question mathématiquement par une méthode analogue à celle de M. Nadal dont je reparlerai plus loin dans l'historique de la question. Mais dès à présent j'ai établi que, en cas de joints concordants, ma formule de convergence $h \leqq 2fa$ peut être appliquée dans les *cas les plus défavorables;* c'est le point important au *point de vue de la pratique.*

§ 5. **Cas des locomotives munies de balanciers.** — Nous terminerons par un cas qui a une grande importance pratique.

Beaucoup de locomotives sont munies de balanciers longitudinaux qui relient les ressorts entre eux.

M. Herdner, dans un mémoire déjà mentionné, a étudié très complètement l'équilibre statique des machines munies de ces balanciers (Voir plus loin, § 35, le résumé du mémoire de M. Herdner).

On pourrait résoudre mes problèmes d'oscillations par mes méthodes usuelles, pour les machines à balanciers, en se basant sur les principes de M. Herdner; mais je puis donner dès à présent une idée assez nette de la question de l'influence des balanciers sur les oscillations longitudinales de la machine, indépendamment de la cause des oscillations.

Prenons une machine à 4 essieux couplés à roues motrices égales : supposons les deux ressorts d'avant conjugués ensemble et les deux d'arrière aussi. Supposons encore que les 4 essieux soient également chargés, les ressorts pareils, et que les axes des balanciers soient à la hauteur des essieux. Cette machine oscillera à peu près comme une voiture à 2 essieux ayant un écartement d'essieux égal à la distance d des deux axes des balanciers. Le centre d'oscillations est à la hauteur des essieux.

Cette distance d est assez grande dans le cas actuel pour qu'on puisse négliger l'influence de l'altitude du

centre de gravité ; on pourrait du reste appliquer dans ce cas les formules des paragraphes 6 à 10 de mon deuxième mémoire, pour plus de précision. Nous pouvons assimiler à peu près à ce cas celui d'une machine à 4 essieux ayant un bogie à l'avant et deux essieux moteurs conjugués : c'est un cas pratique courant.

II. — Double suspension.

§ 6. **Ressorts à spirale aux extrémités des ressorts à lames.** — Dans les voitures de luxe modernes, on met souvent des ressorts à spirale ou ressorts Timmis aux extrémités des ressorts à lames. On peut étudier les oscillations de ces ressorts par mes procédés graphiques ordinaires ; je ne le ferai pas ici, pour ne pas étendre démesurément ce mémoire ; mais le procédé simple suivant suffit pour étudier la question dans la pratique.

Supposons que le ressort principal à lames remplisse la condition de convergence $h < 2fa$ et qu'on lui ajoute *à chaque extrémité* un ressort à spirale sans frottements ayant une flèche statique ma sensiblement inférieure à a ; je vais montrer que la condition de convergence est encore réalisée ; en effet, en ajoutant les ressorts à spirale aux ressorts à lames, la flèche statique totale sera multipliée par :

$$\frac{a + ma}{a};$$

mais, d'autre part, le frottement relatif du ressort total sera multiplié par $\frac{a}{a + ma}$, puisque le travail du frottement n'est pas changé et que le travail du ressort est multiplié par :

$$\frac{a + ma}{a}.$$

Donc finalement la condition de convergence devient :

$$h \leqq 2\left(f \times \frac{a + ma}{a}\right)\left(a \times \frac{a}{a + ma}\right) = 2fa ;$$

elle n'est donc pas changée, *c. q. f. d.*.

Cependant ce raisonnement n'est pas absolument rigoureux, car, aux extrémités de chaque oscillation, le ressort mixte ne se comporte pas tout à fait comme un ressort à lames ; en effet les ressorts à spirale, sans frottements, se mettent en marche un peu avant que le ressort à lames ne bouge, empêché par son frottement. On pourrait étudier la question plus exactement par un tracé graphique analogue à ceux que j'ai donnés.

Quoi qu'il en soit, je le répète, on peut admettre que l'addition des deux ressorts à spirale ne modifie pas la condition de convergence, à condition que leur flèche statique soit sensiblement inférieure à celle du ressort principal, par exemple, si $m \times a$ est au plus égal au quart ou à la moitié de a, ce qui est le cas de la pratique. Du reste, ces ressorts à spirale ne sont pas absolument dépourvus de frottements, à cause de leurs guidages ; ces frottements assurent encore avec plus de certitude la réalisation de la condition de convergence. Il y aurait grand avantage à munir les ressorts Timmis d'un appareil destiné à donner un frottement additionnel calculé d'après mes formules ; on ferait mieux encore en rendant ce frottement progressif suivant la méthode de M. le commandant Krebs (Voir plus loin, § 30). Quelquefois ces ressorts supplémentaires sont en caoutchouc ; ils servent alors surtout à amortir les vibrations et le bruit.

§ 7. **Ressorts supplémentaires entre la caisse et le châssis.** — Depuis longtemps déjà il existe des voitures de chemins de fer munies de ressorts entre la caisse et le châssis. Si ces ressorts sont à spirale, il peut arriver

qu'ils aient un frottement relatif très faible. Examinons de près ce qui se passe en pareil cas.

Si le poids du châssis pouvait être considéré comme négligeable en fonction du poids de la caisse, on rentrerait dans le cas précédent des ressorts à spirale situés au bout des ressorts à lames; mais ce n'est pas le cas dans la pratique. Il y a donc ici une double série d'oscillations ayant le plus souvent une durée différente ; le châssis oscille par rapport aux roues, et la caisse oscille par rapport au châssis. Ces oscillations sont extrêmement complexes, et il me serait impossible d'en déterminer les lois mathématiques. Mais il importe de fixer les idées au point de vue de la pratique.

Si les ressorts primaires situés entre les roues et le châssis remplissent la condition de convergence et que les ressorts *secondaires* situés entre le châssis et la caisse soient des ressorts à spirale ne la remplissant pas, qu'arrivera-t-il ?

Tout le monde a observé les oscillations rapides et très fatigantes que les voyageurs éprouvent, à certaines vitesses, avec ces véhicules; peut-il en résulter un déraillement?

En général, il n'y a pas de véritable danger, si toutefois la flèche statique des ressorts à spirale secondaires n'est pas trop forte, ce qui est le cas de la pratique ; en effet, la masse du châssis intervient ici pour s'opposer à la décharge complète des roues quand les oscillations secondaires divergentes annulent la compression des ressorts à spirale.

§ 8. **Double suspension des voitures à bogies.** — Les voitures à bogies sont munies d'une double suspension un peu différente.

D'abord il existe des ressorts *primaires* situés entre les roues et les châssis des bogies; ce sont des ressorts à lames ordinaires.

En second lieu il existe des ressorts à pincettes, à lames, entre les châssis de bogie et la caisse, que j'appellerai suspension *secondaire*.

Mais ici les châssis des bogies ont un poids peu considérable eu égard au poids total du véhicule, contrairement au cas précédent. Il n'y aura donc pas deux catégories d'oscillations à durées différentes ; le véhicule n'aura qu'un genre d'oscillations, comme dans le cas des ressorts à spirale situés aux extrémités des ressorts à lames. Désignons par a' la flèche statique et f' le frottement relatif des ressorts primaires.

Appelons a'' la flèche statique et f'' le frottement relatif des ressorts secondaires.

En général, f' et f'' diffèrent assez peu, les ressorts étant de construction analogue.

Il en résulte que nous pouvons considérer le véhicule comme suspendu sur une seule catégorie de ressorts ayant une flèche statique égale à :

$$a = a' + a'',$$

et un frottement relatif égal à :

$$f = \frac{f' + f''}{2}.$$

Dès lors la condition de convergence $h \leq 2fa$ s'appliquera en prenant pour f et pour a les valeurs ci-dessus, pour les joints concordants.

Ces véhicules ont souvent aussi des ressorts Timmis aux bouts des ressorts à lames, mais il n'y a pas lieu d'en tenir compte pour la condition de convergence, comme on l'a vu ci-dessus. Par contre, ils ont l'avantage de diminuer la variation de pression des roues sur les rails due au passage des dénivellations.

III. — Oscillations des véhicules en dehors de la vitesse critique.

§ 9. **Cas du poids unique sur ressort.** — Je pourrais étudier le cas d'oscillations d'un poids unique sur ressort, sur une voie avec des dénivellations d'un profil quelconque, en dehors de toute vitesse critique, c'est-à-dire à une vitesse quelconque ; il suffirait d'appliquer la méthode générale dont j'ai parlé en note au bas du paragraphe 18 de mon premier mémoire. Mais, comme je l'ai dit, cette méthode est longue et minutieuse ; il est inutile d'en parler ici, parce qu'elle ne conduit à aucune conclusion pratique intéressante.

§ 10. **Cas des véhicules entiers.** — Mais il est bien certain que, si l'on fait osciller les véhicules entiers en dehors du cas de la vitesse critique, on se trouvera placé dans un cas moins défavorable que les cas que j'ai étudiés.

L'observation des oscillations dans la pratique montre ce fait d'une façon incontestable ; il serait aisé, du reste, de le mettre en lumière plus complètement par des expériences du genre de celles dont je reparlerai dans les *Vérifications expérimentales*.

Cependant, il y a certains cas particuliers intéressants et faciles à étudier :

1° Si la vitesse du train *est la moitié* de la vitesse critique du véhicule, alors la perturbation n'agira qu'une fois sur deux oscillations et la condition de convergence deviendra $h \leqq 4fa$;

2° Si la vitesse du train *est le double* de la vitesse critique, alors il peut arriver que les deux perturbations dues à la chute et au relèvement s'annulent réciproquement : alors les oscillations n'augmenteraient pas, même en l'absence de tout frottement de lames de ressorts.

C'est le cas *le plus favorable ;* il se produit parfois pour les très grandes vitesses. Dans les expériences de Berlin à Zossen, on a très bien remarqué que les oscillations verticales ont diminué au-dessus d'une certaine vitesse qui paraît avoir été la vitesse critique.

IV. — Oscillations des véhicules par suite des affaissements locaux de la voie.

§ 11. **Influence de la $\frac{1}{2}$ force vive des roues dans les problèmes déjà traités.** — Dans mon premier mémoire et jusqu'à présent, j'ai négligé l'inertie des roues et de l'essieu que j'ai supposés de masse négligeable. Je vais serrer la question de plus près ; je vais montrer que j'étais en droit de le faire dans les problèmes que j'ai traités, mais que, pour les très grandes dénivellations, il est utile d'en tenir compte.

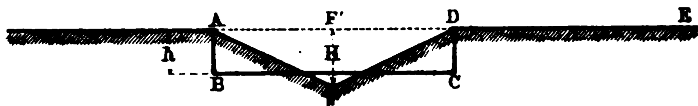


Fig. 3.

Reportons-nous à la *fig.* 1 de mon deuxième mémoire (*Annales des mines*, 8e livraison de 1905) ; j'en reproduis ici (*fig.* 3) les parties essentielles ; je vais montrer que je suis en droit de négliger la demi-force vive verticale acquise par les roues dans le passage de la région AFD, correspondant au voisinage du joint du rail.

Nous avons vu que, avec une assez bonne voie, la différence de niveau entre F et D n'est que de 6 millimètres ; nous allons montrer que la $\frac{1}{2}$ force vive de la roue peut

être négligée, même avec des dénivellations plus importantes.

§ 12. **Cas d'un affaissement local de la voie.** — Il arrive souvent qu'il se produit un affaissement de une ou plusieurs traverses, par suite d'un affouillement dû aux pluies, ou d'un ballast défectueux, ou d'une insuffisance de surveillance de la voie.

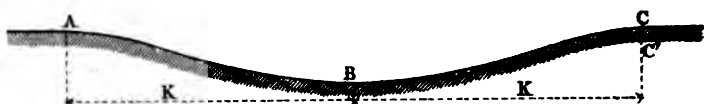


Fig. 4.

Soit ABC le profil de la voie (*fig.* 4); dans ce cas, c'est une sorte de montagne russe : je suppose d'abord la voie absolument rigide et ne subissant aucune déformation au passage de la roue.

Examinons d'abord le cas où il n'y a qu'une seule traverse affaissée.

Nous savons que, quand la longueur de la dénivellation est courte, son action sur la caisse est très faible en vertu du paragraphe 10 de mon premier mémoire.

La première question est de savoir si la *roue aura le temps* de descendre de A en B pendant que le train parcourt la distance horizontale de A en B que j'appellerai K. C'est facile à voir en appliquant la formule du mouvement uniformément accéléré :

$$e = \frac{1}{2} \gamma t^2.$$

Dans cette formule, l'accélération γ est facile à évaluer ; la roue est chassée de haut en bas par son poids P de 600 kilogrammes (roue de voiture), et par le ressort, donnant, par exemple, 4.000 kilogrammes de pression ;

donc γ est égal à $\frac{4.000}{600}$ ou 7 fois environ l'accélération de la pesanteur.

Quant à t, c'est le temps mis par le véhicule pour franchir la distance K, ou : $\frac{K}{v}$ (v étant la vitesse du véhicule par seconde).

Dans le cas actuel, on a $K = 0^m,85$; donc :

$$t = \frac{0^m,85}{39^m} = 0^s,021$$

(en supposant que le train aille à 140 kilomètres à l'heure).

On a donc :

$$e = \frac{1}{2} \times 7 \times g \times (0,021)^2 = 0^m,015 \text{ environ.}$$

Donc la roue pourra descendre de 15 millimètres si K est égal à l'écartement de deux traverses ou $0^m,85$; or 15 millimètres est une dénivellation considérable.

Donc, la roue aura presque toujours le temps de descendre au fond de l'affaissement ; il serait, du reste, facile de faire d'autres applications numériques. Nous verrons, de plus, que l'action gyroscopique de la roue n'oppose qu'un bien faible obstacle à son déplacement.

Maintenant que nous savons que la roue descendra au fond de l'affaissement, évaluons la $\frac{1}{2}$ force vive qu'elle aura acquise après avoir remonté la rampe BC (*fig.* 4).

Soit w sa vitesse *verticale* acquise en B ; soit h la différence de niveau entre A et B, on a :

$$w = v \times \frac{h}{K},$$

d'où

$$(1) \qquad \frac{1}{2}\frac{P}{g} w^2 = \frac{1}{2}\frac{P}{g} v^2 \left(\frac{h}{K}\right)^2.$$

Applications. — Supposons que h soit de $0^m,01$ et que K soit égal à $0^m,85$ (cas d'une seule traverse affaissée).

Prenons d'abord le cas de $v = 19^m,50$ par seconde ou 70 kilomètres à l'heure, et P, poids de la roue, égal à 600 kilogrammes. On a, en appliquant l'équation (1) :

$$\frac{1}{2}\frac{P}{g}w^2 = \frac{1}{2}\frac{600}{10}(19,5)^2 \times \left[\frac{0,01}{0,85}\right]^2 = 1,6 \text{ kilogrammètre.}$$

Si la roue est chargée de 4.000 kilogrammes par exemple, elle sautera, à partir du point C, à une hauteur donnée par l'équation :

$$x \times 4.000 = 1,6,$$

ou

$$x = \frac{1,6}{4.000} = 0^m,0004 = 0^{mm},4.$$

Prenons maintenant le cas de $v = 39$ mètres ou 140 kilomètres à l'heure; le saut brusque serait quatre fois plus grand ou :

$$0^{mm},4 \times 4 = 1^{mm},6.$$

Si enfin la vitesse était de 58 mètres à la seconde ou 210 kilomètres à l'heure, le saut brusque sera neuf fois plus grand ou :

$$0^{mm},4 \times 9 = 3^{mm},6.$$

Ces chiffres du saut brusque de la roue ne sont pas bien considérables; mais, dans la pratique, il est fort probable que la roue ne se détache même pas du tout du rail dans les dénivellations de ce genre.

En effet, nous avons supposé la voie absolument rigide ; en pratique, elle fléchit au passage de la roue. Dans la partie AB, la voie fléchit fort peu, puisque cette roue a à peine le temps de descendre jusqu'en B. Mais, quand la roue remonte la partie BC, elle exerce une énorme pression sur le rail en vertu de sa grande force d'inertie qui

est mise en jeu à ce moment, et qu'il serait facile de calculer.

Alors la partie BC du rail s'enfonce sous la roue et devient BC′; cela diminue, naturellement, la tendance au saut brusque.

Mais, d'autre part, aussitôt que la roue tend à quitter le rail pour effectuer son très petit saut brusque, le rail accompagne la roue en vertu de son élasticité ; il en résulte qu'en pratique la roue ne paraît pas devoir se détacher du rail dans une pareille circonstance. Cependant il est possible que la roue se décolle un peu du rail lorsque, par suite d'une oscillation de galop, cette roue se trouve notablement déchargée ; de plus, aux vitesses supérieures à 140 kilomètres à l'heure, les affaissements locaux tendent encore plus à produire ce petit saut de la roue. Nous venons d'examiner le cas d'un affaissement d'une seule traverse ; or l'affaissement porte, en général, sur plusieurs traverses ; si, par exemple, K est égal au double de $0^m,85$ ou $1^m,70$, alors, d'après la formule (1), le saut brusque sera quatre fois moindre.

Ainsi, avec des dénivellations de 10 millimètres, le saut brusque est, en définitive, insignifiant, et la roue n'a pas généralement de tendance à se détacher du rail.

Donc, à plus forte raison, en nous reportant aux 6 millimètres de dénivellation considérés dans le paragraphe précédent, la $\frac{1}{2}$ force vive de la roue sera encore plus négligeable, et cela dans le rapport du carré de $\frac{6}{10}$, car la formule (1) contient h au carré.

Il n'en serait pas de même dans le cas d'un obstacle isolé placé sur la voie par malveillance ; dans ce cas, la roue tend à se détacher du rail et tend même parfois à sauter plus haut que l'obstacle lui-même.

Les formules qui précèdent ne peuvent servir qu'à don-

ner une idée des actions très complexes qui se produisent là ; des expériences seraient fort utiles pour voir de plus près s'il se produit parfois un très léger décollement de la roue ; mais ces expériences paraissent présenter de grandes difficultés.

J'attire l'attention du lecteur sur l'action de l'inertie de la roue qui fait fléchir la voie pendant l'ascension de la roue sur la montée brusque BC ; en effet, cette force d'inertie est proportionnelle au *carré de la vitesse*, et l'action destructive exercée sur la voie l'est également.

D'une façon générale, les oscillations des véhicules sur leurs ressorts dues aux dénivellations verticales de la voie ne sont pas plus graves aux grandes vitesses qu'aux petites; mais, au contraire, les réactions dues à l'inertie des roues *croissent comme le carré de la vitesse*.

Quant aux oscillations dues aux secousses latérales, elles augmentent très vite avec la vitesse ; j'en reparlerai plus loin.

Dans le présent paragraphe, je n'ai étudié que les dénivellations courtes qui n'affectent que fort peu la caisse, d'après le paragraphe 10 de mon premier mémoire. Mais il va de soi que, si la dénivellation est longue et profonde, la caisse subit une forte oscillation dont l'amplitude totale (aller et retour) ne peut dépasser la valeur $4h$, d'après les paragraphes 3 et 6 de mon premier mémoire.

§ 13. **Cas de plusieurs affaissements successifs.** — Nous avons dit que les petits affaissements locaux *et de courte longueur* n'affectent presque pas la caisse, et ne sont à craindre que par suite de leur action sur la voie.

Au contraire, nous avons montré que les affaissements *très longs* affectent beaucoup la caisse et agissent peu sur la voie.

Naturellement la longueur la plus défavorable de l'af-

faissement est celle qui correspond à la durée d'une oscillation simple du véhicule, d'après mes premier et deuxième mémoires; nous savons calculer cette durée; nous savons aussi calculer l'amplitude de l'oscillation qui résulte de cet affaissement; elle est égale, au maximum, *au double* de h, si la condition de convergence est remplie. Si h est égal à 1 centimètre, l'oscillation sera de 2 centimètres, c'est-à-dire 1 centimètre en plus ou en moins de la position moyenne; c'est sans aucune gravité si le ressort a plus de 10 centimètres de flèche statique, car alors la compression du ressort ne variera que de $\frac{1}{10}$ en plus ou en moins de la moyenne; c'est déjà plus grave s'il n'en a que 4 à 5; *d'où une nouvelle raison pour adopter des ressorts assez doux.*

Mais il est nécessaire de poser ici la question de la répétition accidentelle de ces affaissements, car c'est un cas qui peut se présenter dans la pratique, et il peut occasionner de grands dangers.

Cette question, en apparence difficile, se résout aisément d'après les formules de mon premier et de mon deuxième mémoire.

En effet je me placerai, comme toujours, dans le cas le plus défavorable, parce qu'il peut se présenter et qu'il est en même temps le plus facile à analyser.

Deux cas peuvent se présenter.

PREMIER CAS. — Je suppose d'abord que les traverses s'affaissent tout d'une pièce, ou autant à droite qu'à gauche. Dans ce cas, nous sommes placés dans les conditions des paragraphes 3 à 6 de mon deuxième mémoire; donc la condition de convergence est encore $h < 2fa$, et l'amplitude maxima des oscillations est $2h$ quand cette condition de convergence est remplie, d'après mon premier mémoire.

Mais n'oublions pas que h est ici l'affaissement *acciden-*

tel de 1 centimètre, par exemple, et non pas l'affaissement de 4 millimètres de M. Coüard.

Cela montre combien il est important de laisser un *coefficient de sécurité* dans l'application de ma formule $h \leqq 2fa$; nous en reparlerons dans les applications numériques.

Deuxième cas. — Je suppose maintenant que les traverses s'affaissent tantôt à droite, tantôt à gauche.

Alors on restera dans le cas de ma théorie des joints discordants (§ 6 à 10 de mon deuxième mémoire) ; le cas est plus grave que le précédent; en effet, ici, la condition de convergence est :

$$h < 2fa \frac{m}{p},$$

dans laquelle m est le demi-écartement des ressorts, et p le demi-écartement des rails.

De plus, l'amplitude de l'oscillation est, comme on l'a vu paragraphe 8 de mon deuxième mémoire, multipliée par :

$$\frac{m}{p} \times \frac{m^2}{m^2 - an}$$

(a, flèche statique du ressort, et n, hauteur du centre de gravité de la caisse au-dessus du centre d'oscillations).

Ce n'est pas encore très grave, car en pratique $\frac{m}{p}$ est égal à 1,30 au plus et $\frac{m^2}{m^2 - an}$ ne dépasse guère 1,16.

Mais, néanmoins, on voit que l'amplitude de cette oscillation peut être de 50 0/0 environ plus forte que dans le cas précédent.

Elle peut même dépasser ce chiffre pour les véhicules à centre de gravité très élevé, comme les voitures à impériales. Il faut donc éviter de mettre des ressorts trop

souples à ces véhicules. Pour les machines le cas est bien moins grave, car $\frac{m}{p}$ est alors plus petit que l'unité, l'autre terme étant un peu supérieur à l'unité.

On voit par ce qui précède que les compagnies qui emploient les joints de rails concordants ne peuvent pas se désintéresser de l'étude des oscillations transversales, comme je l'ai dit dans le paragraphe 10 de mon deuxième mémoire. Il résulte de tout ceci que les dénivellations périodiques dues à des affaissements de traverses sont incomparablement plus dangereuses que les dénivellations *normales* de 4 millimètres de M. Coüard ; elles peuvent en effet atteindre 10, 20 millimètres et même plus, ce qui, dans certains cas, peut occasionner un déraillement, surtout en cas de coïncidence avec d'autres oscillations.

§ 14. **Calcul de l'action gyroscopique.** — Dans tout ce qui précède, je n'ai pas tenu compte de l'*action gyroscopique* des roues.

Dans quelle mesure cette action peut-elle modifier les résultats précédents ? Tout d'abord en quoi peut-elle consister ?

On sait que, dans un gyroscope, on peut aisément déplacer l'axe de rotation parallèlement à lui-même, mais qu'on éprouve une forte résistance en le déplaçant angulairement autour d'un point fixe de cet axe.

En vertu de ce principe, voici ce qui pourrait se passer :

Prenons le cas de la pratique courante, celui de l'enfoncement local d'une traverse d'un seul côté ; la question est de savoir si la roue sera retardée dans sa chute en AB (*fig.* 4), de manière à diminuer sensiblement l'action du relèvement BC, qui produit le saut de la roue en C.

Pour évaluer cet effet, je me servirai d'une formule de Résal sur le gyroscope ; c'est la suivante :

$$F = \frac{I\omega\omega'}{b} \text{ (*)}.$$

F est l'effort qu'il faut exercer avec la main droite sur l'axe d'un gyroscope pour le déplacer angulairement quand on maintient fixe un autre point de cet axe avec la main gauche.

I est le moment d'inertie du gyroscope, ω la vitesse angulaire de rotation du gyroscope, ω' la vitesse angulaire du déplacement angulaire qu'on imprime à l'axe du gyroscope, b la distance du point d'application de la force F au point fixe de l'axe du gyroscope.

Dans le cas qui nous occupe, le point fixe est le point de contact sur le rail de la roue qui ne subit aucune dénivellation ; mais le cas est le même que si le point fixe était sur l'axe, car le mouvement se compose d'un déplacement angulaire de l'axe dont je tiens compte et d'un déplacement de l'axe parallèlement à lui-même qui ne donne aucune action gyroscopique. Le moment d'inertie I doit être considéré pour l'ensemble des deux roues ; il est égal à 15 environ avec des roues de 1 mètre ; b est égal à $1^m,50$, ou distance des deux roues.

Calculons ω, avec $v = 19^m,50$ par seconde ou 70 kilomètres à l'heure ; on a :

$$\omega = \frac{v}{r} = \frac{19,5}{0,5} = 39.$$

Calculons ω' ; on a vu ci-dessus que

$$w = v\frac{h}{K} \text{ (vitesse d'ascension de la roue, § 12).}$$

(*) Voir *Traité de mécanique générale*, par H. Résal, membre de l'Institut, t. Ier, p. 262 (édition de 1895).

Avec $h = 0^m,010$ et $K = 0^m,85$, cela donne :

$$w = 19^m,50 \times \frac{0,01}{0,85} = 0^m,23 \text{ environ.}$$

Or :

$$w = \omega' b, \qquad \text{d'où} \qquad \omega' = \frac{w}{b}$$

$$\omega' = \frac{0^m,23}{1^m,50} = 0,15 \text{ environ.}$$

On a donc :

$$F = \frac{I\omega\omega'}{b} = \frac{15 \times 39 \times 0,15}{1,5} = 59.$$

Donc F n'est que de 59 kilogrammes. Comme la roue est soumise à une pression de ressort de 4.000 kilogrammes, cette force retardatrice de 59 kilogrammes est insignifiante.

Si $v = 39$ mètres par seconde (140 kilomètres à l'heure), alors ω sera 2 fois plus grand et ω' aussi ; donc F sera 4 fois plus grand ou :

$$F = 59 \times 4 = 236 \text{ kilogrammes ;}$$

c'est encore négligeable en comparaison de 4.000 kilogrammes.

Si $v = 59$ mètres par seconde, on aura :

$$F = 59 \times 9 = 531.$$

C'est encore peu de chose par rapport à la pression de 4.000 kilogrammes du ressort.

En résumé, dans le problème de l'affaissement local de la roue, l'effet de l'action gyroscopique est négligeable, même à l'énorme vitesse de 210 kilomètres à l'heure. C'est, je le répète, l'inertie de la roue et, par suite, la force vive verticale qu'elle acquiert, qui a la plus grande influence.

§ 15. **Danger des affaissements locaux de la voie.** — On a vu que les affaissements locaux de la voie ne sont pas bien dangereux par eux-mêmes, à moins qu'ils ne soient très considérables; ils ne deviennent dangereux, étant faibles, qu'en cas de déchargement notable de la roue, dans une grande oscillation due à des causes superposées, ou *dans le cas de la répétition* de ces affaissements *avec synchronisme défavorable ;* mes formules permettent, comme on l'a vu, d'examiner par le calcul ces divers cas.

V. — Élasticité et rigidité de la voie.

§ 16. **Rôle bienfaisant et rôle nuisible de l'élasticité de la voie.** — Nous avons vu que l'élasticité de la voie a un rôle bienfaisant pour diminuer le saut de la roue au passage d'une dénivellation.

Naturellement cette élasticité joue le même rôle dans le passage des joints de rails. Le choc est très faible en cet endroit, puisqu'il n'y a là qu'une chute d'une fraction de millimètre (Voir § 1 du deuxième mémoire) sur une voie en bon état.

Mais c'est un choc sans ressort; le ballast est un corps plutôt mou que vraiment élastique; il en résulte, à chaque fois, une déformation permanente extrêmement petite de la voie, qui tend à s'affaisser peu à peu au voisinage de chaque joint.

D'autre part, avec une voie très élastique, les chocs seront mieux amortis, mais les dénivellations s'accentueront plus vite par l'usage, car, je le répète, le ballast est un corps un peu mou.

§ 17. **Rigidité de la voie nécessaire avec les grandes vitesses.** — Quoi qu'il en soit, il y a un fait absolument établi par la pratique, c'est la nécessité de donner à la voie d'autant plus de rigidité que la vitesse augmente ; cette

conclusion a été une fois de plus mise en lumière dans les expériences de Berlin à Zossen, qui ont nécessité un renforcement de la voie. A première vue cela paraît être en contradiction avec les résultats de mes deux premiers mémoires, qui montrent que les oscillations verticales ne sont pas plus à redouter aux grandes vitesses qu'aux faibles. Mais on a vu dans les paragraphes qui précèdent que *les réactions* de la roue sur le rail, dues à *l'inertie de la roue*, augmentent comme le carré de la vitesse ; donc la théorie confirme cette règle pratique, à savoir que la rigidité *verticale* d'une voie doit être d'autant plus grande que la vitesse est plus grande; il est bien entendu que rigidité ne veut pas dire *absence totale d'élasticité*, ce qui serait un défaut, mais bien *résistance considérable à toute action qui tend à permettre à des déformations de se produire peu à peu*. En un mot, pour les très grandes vitesses, il faut des traverses très rapprochées des rails ayant un grand moment d'inertie, un ballast d'une élasticité très uniforme (*) et une voie très bien surveillée (Voir plus loin, § 55).

Il y a un autre motif théorique pour justifier cette nécessité. M. Coüard a montré que la dénivellation du joint se produit par un *déversement* inégal du rail et du rail suivant; ce déversement est dû à des oscillations horizontales du véhicule qui ont une intensité proportionnelle au carré de la vitesse (Voir plus loin, § 44). Une dénivellation *verticale* a donc ici une cause *horizontale* croissant rapidement, je le répète, avec la vitesse. C'est une raison de plus pour augmenter la rigidité de la voie, quand la vitesse augmente, tout en lui laissant de l'élasticité.

(*) Voir *Bulletin de la Commission internationale du Congrès des chemins de fer* (Congrès de Paris, 1900).

VI. — Influences qui modèrent les oscillations.

§ 18. **Influence modératrice des attelages.** — Les attelages généralement employés pour relier les véhicules entre eux contribuent, le plus souvent, à atténuer les oscillations de diverses natures.

On emploie souvent des attelages comprenant un ressort de traction à faible flexibilité par tonne et un ressort de choc à grande flexibilité par tonne ; il en résulte que, si l'on serre fortement l'attelage au départ, les tampons restent fortement appuyés les uns contre les autres, même avec un grand effort de traction de la machine.

On conçoit de suite qu'un tel attelage puisse modérer les oscillations verticales, à cause du frottement énergique des tampons résultant de leur serrage ; il en est de même pour les oscillations horizontales.

J'examinerai ultérieurement l'action des attelages de plus près, car un tel système peut être stable ou indifférent.

Les attelages stables atténuent les mouvements de lacet, à condition, toujours, que leurs ressorts aient un frottement relatif suffisant (j'aurai, là encore, une occasion d'appliquer mes principes). Mais leur trop grande stabilité peut nuire au mouvement du train dans les courbes.

VII. — Poids théorique des ressorts de divers genres.

§ 19. **Formules de M. Madamet.** — M. Madamet, dans son *Traité de résistance des matériaux*, a donné les formules suivantes, qui évaluent le travail élastique de divers ressorts en fonction du volume total V de ces ressorts, de la fatigue R des fibres par mètre carré au point le plus

fatigué, et du coefficient d'élasticité E. Pour les ressorts à lames, ces formules se déduisent des formules de Philipps.

Voici ces formules :

Ressort théorique (barre tendue). $T = V \times \frac{R^2}{2E} = 0{,}50 \times \frac{VR^2}{E}$

Ressort à lames ordinaires...... $T = V \times \frac{R^2}{6E} = 0{,}16 \times \frac{VR^2}{E}$

Ressort à spirale ordinaire...... $T = V \times \frac{2}{5} \times \frac{R^2}{E} = 0{,}40 \times \frac{VR^2}{E}$

(Dans le ressort à spirale, il faut faire intervenir, en réalité, la résistance et le coefficient d'élasticité à la torsion, mais M. Madamet les évalue en fonction des mêmes coefficients à la flexion, en sorte que la formule ci-dessus est établie d'après les coefficients à la flexion, pour faciliter les comparaisons.)

On voit que les ressorts à spirale sont plus de deux fois plus avantageux que les ressorts à lames; ils se rapprochent même beaucoup du ressort théorique. Il y a grand avantage à les employer dans la pratique, en les munissant de frottements appropriés. (Voir § 6).

§ 20. **Poids théoriques des divers ressorts.** — Revenons aux ressorts à lames et à la formule :

$$T = 0{,}16 \frac{VR^2}{E}.$$

Supposons que la charge statique du ressort soit égale à l'unité ; si a est la flèche statique, alors le travail est, d'un autre côté, égal à :

$$T = \frac{1}{2} a.$$

D'autre part, le poids p du ressort est égal à son vo-

lume V multiplié par la densité de l'acier A ; donc :

$$V = \frac{p}{A};$$

substituons, on a :

$$\frac{1}{2} a = 0{,}16 \times \frac{p}{A} \times \frac{R^2}{E},$$

d'où

$$a = 0{,}32 \times \frac{pR^2}{AE} \qquad \text{ou : } aAE = 0{,}32pR^2,$$

ou encore

$$p = a \times \frac{1}{0{,}32} \times \frac{AE}{R^2}.$$

Telle est la formule qui donne le poids du ressort par unité de poids de la charge en fonction de la flèche statique a et qu'on désire obtenir.

Passons à la pratique, faisons :

$A = 8.000$
$E = 27.000.000.000$
$R = 50.000.000$ { 50 kilogrammes par millimètre carré. Chiffre plutôt faible, mais il ne faut pas oublier que nous considérons le poids de la caisse vide.

On a, tout calcul fait,

$$p = \frac{a}{4}, \text{ en chiffres ronds.}$$

Si maintenant la charge du ressort est égale à P au lieu d'être égale à 1, on a :

$$p = \frac{a}{4} \times P \qquad \text{ou} \qquad \frac{p}{P} = \frac{a}{4}.$$

Appliquons à divers exemples :

Si $a = 0^m{,}04$; on a : $\frac{p}{P} = \frac{0{,}04}{4} = 0{,}01,$

Si $a = 0^m{,}10$; on a : $\frac{p}{P} = \frac{0{,}10}{4} = 0{,}025,$

Si $a = 0^m{,}20$; on a : $\frac{p}{P} = \frac{0{,}20}{4} = 0{,}05.$

Donc, pour avoir un ressort pratiquement assez peu flexible, ou $a = 0^{m},04$, le poids total des ressorts doit être égal à 1 p. 100 de la caisse suspendue ; pour avoir des ressorts très doux, ou $a = 0^{m},20$, le poids total des ressorts doit être égal à 5 p. 100 du poids suspendu.

Ce chiffre, naturellement, varie un peu avec le coefficient d'élasticité et la charge limite de l'acier employé, mais il est très voisin de la réalité.

Avec les ressorts à spirale, ces poids ne seraient que les $\frac{16}{40}$ des chiffres qui précèdent.

VIII. — Applications pratiques des formules.

§ 21. **Applications des formules et coefficient de frottement.** — Je vais donner une série d'applications pratiques de mes deux formules :

$$h \leqq 2fa$$

ou condition de convergence en cas de joints concordants, et

$$f = 2\varphi\,(n - 1)\,\frac{c}{l}$$

ou frottement relatif des ressorts (Voir mon premier mémoire).

Je commencerai donc par les applications au cas de la pratique courante, ou cas des joints concordants.

Pour h, je prendrai 4 millimètres, chiffre qui résulte des expériences de M. Coüard, comme je l'ai montré, *pour une bonne voie*.

On peut se demander pourquoi j'ai adopté ce chiffre de 4 millimètres correspondant aux bonnes voies, tandis que les trains circulent parfois sur des voies un peu moins bonnes pour lesquelles la dénivellation permanente h est égale à 6 millimètres environ.

Cela tient à ce que j'ai supposé que le véhicule circulait sur la voie théorique à crans rectangulaires ABCDE, qui est plus défavorable que le tracé des dénivellations de M. Couard AFDE (*fig.* 3). Or il est facile de montrer que le tracé rectangulaire ABCDE est équivalent au tracé réel AFDE à condition de donner à la hauteur $AB = h$ les deux tiers environ de la hauteur $F'F = H$; c'est facile à démontrer en exécutant le tracé graphique dont j'ai parlé au paragraphe 2 de mon deuxième mémoire. J'appellerai M le rapport $\frac{H}{h}$, qui est égal à 1,5 dans le cas actuel. Donc, quand je parle d'une dénivellation périodique de 4 millimètres au joint, avec tracé rectangulaire, c'est comme si je parlais d'une dénivellation périodique réelle de 6 millimètres environ.



Fig. 5.

Mais il n'en est pas de même dans le cas des dénivellations périodiques du paragraphe 13, où je considère des affaissements de traverses qui ne sont pas forcément situées au joint. Dans ce cas, les affaissements n'ont pas une forme angulaire comme dans la *fig.* 3, qui est le cas du joint ; ils représentent une forme ondulée analogue à la courbe QRS de la *fig.* 5. Dans ce cas, je remplacerai la courbe réelle QRS par la voie théorique à crans QABCDS, qui se rapproche beaucoup de la courbe réelle ; elle représente même, naturellement, *un cas un peu plus défavorable* que cette courbe réelle ; mais on ne saurait être trop prudent dans l'étude des oscillations dues à ces dénivellations répétées, occasionnées par des affaissements de traverses à cause de leur danger incontestable. Dans ce cas je prends donc M égal à l'unité.

Nous savons donc bien exactement quelle valeur il faut prendre pour h ; maintenant quelle valeur faut-il choisir pour φ ou coefficient de frottement qui entre dans le calcul de f ?

J'ai dit dans mon premier mémoire que je prenais $\varphi = 0{,}40$; c'est le coefficient de frottement de deux surfaces rugueuses, non graissées, supportant une charge énorme en un point (extrémité des lames) ; il y a presque grippement, à un tel point que le cas des ressorts à lames grippées s'est présenté parfois en pratique.

J'ajouterai, du reste, qu'il a été fait des expériences pour déterminer la valeur de f ; on en tire aisément la valeur de φ d'après ma formule ; ces expériences montrent que ce chiffre de $\varphi = 0{,}40$ est très prudent, et même un peu inférieur à la réalité ; je l'adopte néanmoins pour plus de sûreté (*).

Cependant, dans le cas exceptionnel où l'on graisserait les lames de ressorts, il va de soi que ce chiffre $\varphi = 0{,}40$ devrait être diminué.

Quant à a ou flèche statique du ressort, on l'obtient, naturellement, en multipliant la flexibilité par tonne du ressort par sa charge normale en tonnes ; c'est, comme je l'ai dit, la *flexion* du ressort depuis une charge nulle jusqu'à sa charge normale ; j'aurais encore pu l'appeler *flexion statique ;* cette donnée a ne doit pas être confondue avec la *flèche de fabrication* du ressort.

En comparant le chiffre $2fa$ avec $h = 4$ millimètres, on aura un rapport qui est le véritable *coefficient de sécurité* du véhicule ; c'est la mesure de la faculté que possède le véhicule de résister à des dénivellations périodiques supérieures à 4 millimètres sans être exposé aux oscillations divergentes, à la vitesse critique.

(*) Ces expériences, auxquelles j'ai assisté, ont été faites, le 22 mars 1905, par M. Herdner, à l'usine des ressorts du Nord à Douai. M. Herdner en rendra compte dans un mémoire ultérieur.

On verra que ce chiffre est très variable suivant les véhicules.

§ 22. **Vieux fourgon à bagages.** — Passons maintenant à la pratique.

Je vais commencer par le cas d'un véhicule très mal partagé au point de vue qui m'occupe, c'est le cas des vieux fourgons à bagages.

Tout d'abord je ferai observer qu'il faut prendre le poids de la caisse *à vide*, dans le problème en question, parce que c'est le plus défavorable, attendu que la *flèche statique a* est d'autant plus petite que le poids de la caisse est moindre, les ressorts ne changeant pas.

Or, dans un fourgon, la proportion du chargement par rapport au poids mort est bien inférieure à la même proportion dans le cas des voitures.; le cas des fourgons est donc désavantageux, car il peut arriver qu'ils soient vides ou à peu près. D'autre part, les vieux fourgons ont des ressorts durs et à peu de lames, ce qui est très désavantageux. Appliquons le calcul à ce véhicule. Cherchons s'il y aura des oscillations divergentes d'après la formule $h \leqq 2fa$.

Poids à vide, 7.000 kilogrammes : 2 essieux.

Ressorts assez durs ne donnant que $0^m,04$ de flèche statique à vide ; ressorts ayant peu de lames et ne donnant qu'un frottement relatif $f = 0,06$ d'après la formule du paragraphe 21.

On en conclut :

$$2fa = 2 \times 0,06 \times 0,04 = 0,0048,$$

et il faudrait au minimum $h = 0,004$; donc la condition de convergence est remplie, mais avec une marge assez faible : le coefficient de sécurité est donc $\dfrac{0,048}{0,040} = 1,2,$

ce qui montre qu'en somme ce véhicule laisse à désirer au point de vue de la sécurité.

Cherchons la vitesse critique de ce fourgon, avec rails de 10 mètres.

La durée d'oscillations doubles aller et retour est égale à :

$$2t = 2\pi\sqrt{\frac{a}{g}} \text{ (§ 1 de mon premier mémoire),}$$

qui donne dans le cas actuel :

$$2t = 2 \times 3{,}14\sqrt{\frac{0{,}04}{9{,}81}} = 0{,}40 \text{ environ.}$$

Si les rails ont 10 mètres de longueur, les 10 mètres parcourus en une seconde donneraient 36 kilomètres à l'heure; en 40 centièmes de seconde, cela correspond à :

$$36 \times \frac{1}{0{,}4} = 90 \text{ kilomètres à l'heure.}$$

Donc la vitesse critique est de 90 kilomètres à l'heure, vitesse très courante.

Quant à l'amplitude des oscillations, on a vu qu'elle sera inférieure à $2h$ ou $0^m{,}008$.

§ 23. **Fourgon moderne à deux essieux.** — Poids à vide, 12.000 kilogrammes ou 3.000 kilogrammes par ressort ; voici les dimensions des ressorts :

Longueur totale (l)	$2^m{,}000$
Largeur des lames (b)	$0^m{,}090$
Épaisseur des lames (c)	$0^m{,}015$
Nombre de lames (n)	8
Flexibilité par tonne	$0^m{,}050$

La flèche statique ou flexion statique est :

$$a = 3 \times 0{,}05 = 0^m{,}15$$

Le frottement relatif des ressorts est (Voir § 21 ci-dessus) :

$$f = 2 \times 0{,}4\,(n-1)\,\frac{c}{l} = 0{,}8 \times 7 \times \frac{0{,}015}{2} = 0{,}042\,;$$

on a donc :

$$2fa = 2 \times 0{,}042 \times 0{,}15 = 0^{m}{,}013 \text{ au lieu de } 0^{m}{,}004.$$

Donc les oscillations ne seraient pas divergentes même si h atteignait la valeur énorme de 13 millimètres ; la condition de convergence est très largement réalisée, dans des conditions beaucoup plus satisfaisantes qu'avec le vieux fourgon.

Le coefficient de sécurité du véhicule est donc égal à :

$$\frac{0{,}013}{0{,}004} = 3{,}2\,;$$

c'est un chiffre très satisfaisant.

Quelle sera la vitesse critique avec rails de 10 mètres?

On a pour la durée d'une oscillation totale :

$$2t = 2\pi\sqrt{\frac{a}{g}} = 6{,}28\sqrt{\frac{0{,}15}{9{,}81}},$$

$2t = 0'',76$, soit environ 3/4 de seconde.

Pour qu'un rail de 10 mètres soit parcouru en une seconde, il faut une vitesse de 36 kilomètres à l'heure ; la vitesse critique est donc ici égale à :

$$36 \times \frac{1}{0{,}76} = 47 \text{ kilomètres à l'heure.}$$

Donc, avec rails de 10 mètres, la vitesse critique est bien inférieure aux grandes vitesses en usage ; comme de plus la condition de convergence ci-dessus est assez largement réalisée, il n'y aura rien à craindre ; il reste même une marge considérable pour la sécurité.

L'amplitude des oscillations verticales, toujours convergentes, sera inférieure, comme on l'a vu, au double de la dénivellation périodique de 4 millimètres, soit donc 8 millimètres.

§ 24. **Tender moderne.** — Considérons un tender moderne à deux essieux pesant à vide 16.000 kilogrammes ; on donne généralement aux ressorts de ces tenders une flèche statique $= 0^{m},03$ pour le tender à vide. Mais les ressorts, étant plus chargés que dans le cas du vieux fourgon, ont plus de lames et ont un frottement relatif égal à 0,12, tandis que nous n'avons que 0,06 dans le cas du vieux fourgon. On a donc comme ci-dessus la condition de convergence :

$$2fa = 2 \times 0,12 \times 0,03 = 0^{m},0072 \text{ au lieu de } 0,004.$$

Le coefficient de sécurité du véhicule est donc égal à :

$$\frac{7,2}{4} = 1,8,$$

ce qui est satisfaisant.

La vitesse critique sera de 108 kilomètres à l'heure avec rails de 10 mètres. En pratique, on met souvent trois essieux à ces tenders ; on fait même des tenders à bogies, ce qui améliore encore notablement leur situation.

§ 25. **Machine moderne.** — Considérons une machine moderne de train rapide à deux essieux moteurs couplés et bogie à l'avant, avec déplacement latéral avec frottements.

La charge sur le bogie est de....	24.000 kilogs	58.000 kilogs poids total
Le poids total est de............	34.000 —	
Le bogie à 4 ressorts portant....	$\frac{24.000}{4} = 6.000$ kilogs.	

Voici les dimensions des ressorts :

Longueur	0,80
Largeur des lames	0,100
Épaisseur des lames	0,009
Nombre de lames	15
Flexibilité par tonne	0,007

La flèche statique

$$a = 0{,}007 \times 6 = 0^{m},042.$$

Le frottement relatif des ressorts est égal à :

$$f' = 2 \times 0{,}4\,(n - 1)\,\frac{c}{l} = 0{,}8 \times 14 \times \frac{0{,}009}{0{,}8} = 0{,}126;$$

on en déduit :

$$2fa = 2 \times 0{,}126 \times 0{,}042 = 0{,}0106 \text{ au lieu de } 0{,}04;$$

le coefficient de sécurité du bogie est donc :

$$\frac{10{,}6}{4} = 2{,}7.$$

La condition de convergence est largement remplie. Il est, du reste, nécessaire qu'il en soit ainsi, parce que le frottement relatif du ressort doit encore ici faire face aux oscillations dues aux pièces oscillantes et tournantes, que j'ai étudiées et sur lesquelles je reviendrai dans un mémoire ultérieur (*).

Évaluons maintenant la vitesse critique ; on a :

$$2t = 2\pi\sqrt{\frac{a}{g}} = 6{,}28\sqrt{\frac{0{,}042}{9{,}81}} = 0^{s},41.$$

Donc la vitesse critique pour rails de 10 mètres est

(*) Voir le *Compte rendu* du 28 mai *de l'Académie des sciences*.

égale à 36 kilomètres à l'heure $\times \frac{1}{0,41} = 88$ kilomètres à l'heure, avec rails de 10 mètres.

Du reste, si l'on arrive aux vitesses de 120 à 150 kilomètres et au delà, on s'éloignera beaucoup de la vitesse critique de 88 kilomètres à l'heure, ce qui améliorera encore la situation.

Je n'ai pas parlé des ressorts des essieux moteurs qui se trouvent à peu près dans les mêmes conditions que ceux des bogies au point de vue de la flèche statique et du frottement relatif ; tout calcul fait, ils donnent un coefficient de sécurité de 3 environ ; par conséquent ils se comportent de même au point de vue de la condition de convergence.

Si la machine est munie de balanciers, elle se trouvera dans des conditions à peu près semblables à celles d'un véhicule à 2 essieux (Voir § 5). Si elle n'en a pas, il ne faut pas oublier que les essieux multiples de la locomotive constituent un cas plus favorable que le cas des 2 essieux, comme je l'ai montré dans l'étude des véhicules à plusieurs essieux ; donc la condition de convergence sera dans ce cas assurée *a fortiori*. En d'autres termes cela veut dire que les locomotives peuvent, en général, supporter des dénivellations périodiques même un peu supérieures à 11 millimètres sans le moindre danger, à moins de superposition avec d'autres oscillations.

§ 26. **Voiture moderne à deux essieux.** — Appliquons à un type moderne et très répandu de voiture à voyageurs à deux essieux (j'ai déjà dit quelques mots de cette application numérique dans mon premier mémoire).

Poids de la caisse à vide.....	12.000 kilogs
Poids sur chaque ressort....	$\frac{12.000}{4} = 3.000$ kilogs.

Voici les dimensions des ressorts :

Longueur........................	$2^m,500$
Largeur des lames..............	$0^m,120$
Épaisseur des lames.............	$0^m,015$
Nombre de lames...............	8
Flexibilité par tonne............	$0^m,07$

La flèche statique est égale à :

$$3 \times 0,07 = 0^m,21.$$

Le frottement relatif du ressort est :

$$f = 2 \times 0,4\,(n - 1)\,\frac{c}{l} = 0,8 \times 7 \times \frac{0,015}{2,5} = 0,034;$$

$$2fa = 2 \times 0,034 \times 0,21 = 0^m,0143 \text{ au lieu de } h = 0^m,004.$$

Le coefficient de sécurité du véhicule $= \frac{14,3}{4} = 3,5$ environ.

La condition de convergence est donc très largement assurée.

Maintenant quelle sera la vitesse critique avec rails de 10 mètres ?

On a :

$$2t = 2\pi\sqrt{\frac{a}{g}} = 6,28\sqrt{\frac{0,21}{9,81}} = 0^s,91.$$

Donc, ici, la vitesse critique n'est que 36 kilomètres à l'heure $\times \frac{1}{0,95}$ = 39 kilomètres à l'heure environ avec rails de 10 mètres. Donc ce véhicule sera dans des conditions excellentes de stabilité verticale, surtout aux plus grandes vitesses. La limite de l'amplitude des oscillations verticales convergentes sera encore de 8 millimètres, pour des dénivellations de 4 millimètres.

§ 27. **Voiture de luxe moderne à bogies.** — Appliquons à

une voiture à bogies de grand luxe d'un type très répandu.

Poids de la caisse : 36 tonnes à vide.

Elle repose sur deux bogies contenant chacun les deux groupes de ressorts suivants superposés :

1° Six ressorts à pincettes, ayant, tout calcul fait, une flèche statique de $0^m,130$ et un frottement relatif égal à 0,05;

2° Quatre ressorts de suspension ayant, tout calcul fait, une flèche statique de $0^m,110$ et un frottement relatif égal à 0,06.

Ces deux séries de ressorts donnent à peu près la même condition de convergence que si l'on avait un ressort unique ayant une flèche statique égale à la somme des deux flèches statiques, ou :

$$0^m,130 + 0^m,110 = 0^m,240 \text{ (Voir § 8)},$$

et un frottement relatif égal à la moyenne des deux frottements relatifs, ou :

$$\frac{0^m,05 + 0^m,06}{2} = 0^m,055;$$

on a :

$$2fa = 2 \times 0,055 \times 0,24 = 0^m,026 \text{ au lieu de } h = 0,004.$$

Le véhicule a donc un coefficient de sécurité exceptionnellement fort, égal à $\frac{26}{4} = 6$ environ.

Donc les voitures à bogies modernes sont remarquablement bonnes au point de vue des oscillations verticales; je montrerai qu'elles laissent, au contraire, le plus souvent, beaucoup à désirer au point de vue des oscillations horizontales et qu'il est facile de les perfectionner beaucoup à ce point de vue, ce qui en fera des voitures très appropriées aux très grandes vitesses.

La vitesse critique est ici extrêmement faible.

On a :

$$2t = 6{,}28\sqrt{\frac{0{,}24}{9{,}81}} \text{ ou 1 seconde environ.}$$

Donc la vitesse critique est ici de 36 kilomètres à l'heure avec rails de 10 mètres; cette faible vitesse critique est un avantage de plus.

§ 28. **Applications pratiques du cas des joints discordants équidistants et du paragraphe 13.** — Voici maintenant quelques applications pratiques avec joints de rails discordants équidistants ou alternés, c'est-à-dire le joint d'une file de rails étant en face du milieu du rail de l'autre file.

On a vu que la formule de convergence devient :

$$h \leq 2fa \times \frac{p}{m},$$

et que la durée de l'oscillation double est:

$$2t = 2\pi \frac{\rho}{m}\sqrt{\frac{a}{g} \times \frac{m^2}{m^2 - an}}.$$

Quant à l'amplitude de l'oscillation, elle est la même que celle du poids unique sur ressort, multipliée par le coefficient :

$$\frac{m}{p} \times \frac{m^2}{m^2 - an},$$

que j'appellerai N ou *coefficient des oscillations transversales* (*).

Considérons les véhicules dans lesquels les ressorts sont extérieurs aux roues ; dans ces véhicules, on a environ :

$$m = \frac{1^{m},90}{2} \quad \text{et} \quad p = \frac{1^{m},50}{2}, \quad \text{donc} \quad \frac{p}{m} = \frac{1{,}5}{1{,}9} = 0{,}79.$$

(*) Voir le deuxième mémoire, § 8 et 9.

Donc les coefficients de sécurité des divers véhicules à ressorts extérieurs doivent être multipliés par 0,79. Voici les résultats qu'on obtiendrait :

Pour le vieux fourgon, la condition de convergence n'est plus tout à fait remplie.

Pour le fourgon moderne, le coefficient de sécurité devient :

$$3,2 \times 0,79 = 2,5.$$

Pour le tender moderne, le coefficient de sécurité devient :

$$1,8 \times 0,79 = 1,42.$$

Considérons maintenant *une machine* et supposons que tous les ressorts soient intérieurs aux roues ; p reste égal à $\frac{1^m,50}{2}$, mais m devient égal à $\frac{1^m,20}{2}$ environ ; on a donc :

$$\frac{p}{m} = \frac{1,50}{1,20} = 1,25.$$

Ainsi, avec les ressorts intérieurs, mes coefficients de sécurité des véhicules vont se trouver multipliés par 1,25; les véhicules sont donc, *à ce point de vue spécial*, dans de meilleures conditions avec ressorts intérieurs qu'avec ressorts extérieurs. Cela paraît paradoxal; c'est cependant exact; mais je me hâte de dire qu'avec les ressorts intérieurs il y a moins de *stabilité*.

En effet l'amplitude des oscillations est multipliée par le coefficient :

$$N = \frac{m}{p} \times \frac{m^2}{m^2 - an},$$

qui est, en général, pour les machines, légèrement supérieur à 1 ; il en résulte que l'*amplitude* de la première oscillation, due à une dénivellation donnée, est d'autant plus grande que m est plus petit, et que a et n sont plus grands.

Donc la théorie est d'accord avec le sentiment pratique du danger des ressorts intérieurs trop rapprochés et trop flexibles avec centre de gravité par trop élevé.

Cependant le coefficient N est, en général, très voisin de l'unité, pour les machines, précisément parce qu'on ne leur met que des ressorts peu flexibles ayant au plus 4 à 5 centimètres de flèche statique ; nous allons le montrer en faisant des applications numériques du coefficient ci-dessus N.

En effet, faisons $n = 1$ mètre (hauteur du centre de gravité du poids suspendu de la machine au-dessus du centre d'oscillation) ; faisons $m = 0^m,60$ $\left(\frac{1}{2}\right.$ écartement des ressorts$\left.\right)$ et $p = 0^m,75$ $\left(\frac{1}{2}\text{ écartement des rails}\right)$.

Alors, en appliquant cette formule avec les diverses valeurs suivantes de la flèche statique des ressorts a, on trouve :

VALEUR de la flèche statique a	VALEUR DU COEFFICIENT N
$0^m,05$	0,93
$0^m,10$	1,10
$0^m,20$	1,80
$0^m,30$	5,00
$0^m,35$	29,00
$0^m,36$	infini

J'appellerai *flèche ou flexion statique dangereuse du véhicule* la valeur a qui annule la valeur $m^2 - an$ et qui est égale à $0^m,36$ dans le cas actuel.

On voit donc qu'avec un centre de gravité supposé déjà très élevé ($n = 1$ mètre) et avec des ressorts habituels de machines ($a = 0,05$), le coefficient N est à peine égal à 1. Il n'est égal qu'à 1,10 avec des ressorts ayant 10 centimètres de flèche statique, ressorts bien plus

flexibles que ceux qu'on met habituellement aux machines.

Il en résulte qu'au point de vue qui nous occupe il y aurait grand avantage à mettre aux machines des ressorts plus souples que ceux qu'on leur met habituellement, pour leur permettre de circuler sur de plus mauvaises voies sans danger.

Mais je dois ajouter que cette souplesse des ressorts des locomotives est limitée aussi par d'autres considérations, qui sont développées dans mon mémoire de la Société des Ingénieurs civils dont je reparlerai plus loin.

A ce propos il y a lieu d'observer que le coefficient N devra être appliqué, même aux oscillations horizontales, dans le cas des tramways à impériales et à essieux très rapprochés. Dans les chemins de fer, au contraire, les essieux sont toujours assez éloignés pour qu'on puisse considérer N comme égal à 1 pour les oscillations longitudinales, sauf le cas de certaines machines à balanciers, comme je l'ai fait remarquer.

Pour en revenir aux oscillations transversales, on voit donc que le coefficient N est, en général, bien faible, même pour les machines; il en résulte qu'il n'y a aucun inconvénient à mettre le centre de gravité des machines très élevé; cette opinion est, du reste, confirmée par la pratique des ingénieurs anglais et américains, et on s'y est tout à fait rallié en France (*).

§ 29. **Applications pratiques des problèmes de ce troisième mémoire.** — J'ai donné ci-dessus des applications pratiques relatives aux affaissements locaux de la voie; on vient de voir que ces affaissements peuvent donner lieu à des oscillations dangereuses, surtout s'il y a plusieurs affais-

---

(*) Voir le rapport de M. Aspinall, chief engineer Lancashire and Yorkshire railway (*Bulletin de la Commission internationale des chemins de fer* de 1895, p. 2321).

sements notables et voisins, constituant une sorte de périodicité ; ils peuvent atteindre 1 ou 2 centimètres dans des voies mal entretenues, ce qui est très dangereux, comme on l'a vu, avec les véhicules ayant un faible coefficient de sécurité, surtout à la vitesse critique, et en cas de concordance avec des oscillations d'une autre nature.

§ 30. **Résumé des applications pratiques.** — J'ai tenu à donner des applications nombreuses et variées, afin de montrer toute l'importance pratique de la condition de convergence et des autres formules.

J'ai calculé les vitesses critiques pour les rails de 10 mètres ; on tend à allonger de plus en plus les rails et on en fait même qui ont près de 20 mètres ; pour 20 mètres, les vitesses critiques ci-dessus doivent être doublées.

Voici un tableau qui résume les résultats des applications pratiques ci-dessus avec joints concordants.

	VIEUX fourgon	FOURGON moderne	TENDER moderne	MACHINE moderne	VOITURE de luxe à 2 essieux	VOITURE de luxe à bogies
Flèche statique (a)...	0m,040	0m,150	0m,030	0m,042	0m,210	0m,240
Frottement relatif des ressorts (f).......	0m,060	0m,042	0m,120	0m,126	0m,034	0m,055
Valeur de ($2fa$) ou limite de la dénivellation périodique non dangereuse.......	0m,005	0m,013	0m,007	0m,011	0m,014	0m,026
Vitesse critique, rails de 10 mètres......	90 kil.	47 kil.	108 kil.	88 kil.	39 kil.	36 kil.
Vitesse critique, rails de 20 mètres......	180 kil.	94 kil.	216 kil.	176 kil.	78 kil.	72 kil.

Les valeurs de ($2fa$) ou dénivellations périodiques non dangereuses sont données pour ma voie théorique à crans rectangulaires ; pour les dénivellations pratiques réelles, il faudrait multiplier les chiffres de cette ligne du tableau par $M = 1,5$, comme on l'a vu paragraphe 21 ci-dessus.

Il ressort nettement de ce tableau que tous les véhicules anciens et surtout modernes satisfont à la condition de convergence des oscillations, dans le cas des dénivellations périodiques résultant des expériences de M. Coüard, c'est-à-dire dans le cas de la pratique réelle. Mais il en résulte aussi que les divers véhicules ont une faculté très différente de résister à des dénivellations périodiques supérieures à 4 millimètres pour la voie théorique à crans (ou à 6 millimètres pour la voie réelle). En d'autres termes, ces divers véhicules ont plus ou moins la faculté de ne pas dérailler sur des voies mal entretenues. Or il ne faut pas oublier que la voie repose sur du ballast, corps plutôt mou que vraiment élastique, sujet aux déformations et se dégradant facilement par les pluies; il est absolument impossible de garantir la précision d'une voie comme on peut le faire pour une machine ; il faut donc que les véhicules destinés aux très grandes vitesses puissent passer sans dérailler sur une partie de voie défectueuse. *Il faut donc renoncer à cette vieille idée que la grande flexibilité des ressorts est une chose de luxe et que les voitures de 3ᵉ, classe, les tenders et fourgons n'y ont pas droit.* Cette flexibilité n'a d'autre limite, je le répète, que celle qui rendrait les oscillations transversales trop considérables, question que j'ai traitée ci-dessus, paragraphe 28, et dans mes mémoires de la Société des Ingénieurs civils. Il résulte encore de ce tableau que, avec certains véhicules, il pourra se présenter des dénivellations périodiques de la voie *de plusieurs centimètres* sans qu'il en résulte un déraillement, même à la vitesse critique. Nous trouvons, par exemple, la voiture de luxe à bogies qui peut supporter une dénivellation périodique de 26 millimètres avec la voie à crans rectangulaires. Cela ne parait pas possible ; cependant je rappellerai que, dans les expériences de Berlin à Zossen, les ingénieurs ont commencé leurs expériences avec une voie trop faible

qui a donné dans le début des dénivellations de 7 millimètres à chaque rail (Voir deuxième mémoire, § 2). Mais cette voie étant trop faible (rails de 33 kilogrammes) s'est déformée à un tel point qu'à un moment donné les dénivellations à chaque rail ont atteint, en un point de la ligne, le chiffre énorme de 42 millimètres à 150 kilomètres à l'heure (*) ; c'est considérable, mais il faut dire qu'à ce moment le train ne marchait pas à la vitesse critique. Naturellement les ingénieurs n'ont pas continué les expériences dans des conditions aussi périlleuses ; ils ont été obligés de consolider cette voie pour adopter le type fort des chemins de fer prussiens avec rails de 41 kilogrammes ; mais, quoi qu'il en soit, on a marché quelques instants dans ces conditions sans dérailler ; c'est encore là une nouvelle vérification de mes formules.

Naturellement des locomotives auraient sans doute déraillé dans ces conditions, comme on le voit d'après mon tableau, et, je le répète, leurs ressorts *intérieurs* s'opposeront toujours à l'emploi d'une énorme flexibilité. D'autre part, il peut arriver exceptionnellement que des machines ou d'autres véhicules mal doués au point de vue de la valeur de $(2fa)$ ne déraillent pas avec d'énormes dénivellations périodiques de plusieurs centimètres ; cela tient simplement à ce qu'il faut ne pas avoir de chance pour qu'ils circulent justement à leur vitesse critique en passant sur ces fortes dénivellations. Mais enfin cette malechance peut se présenter et il faut en tenir compte.

Nous avons vu, dans mon premier mémoire (**), qu'en se plaçant non plus au point de vue de la sécurité, mais au point de vue du confortable seul, on avait intérêt à ne pas donner au frottement relatif des ressorts, f, une valeur trop forte ; nous sommes arrivé à montrer que la con-

(*) Voir *Bulletin de la Commission internationale du Congrès des chemins de fer*, année 1903, p. 41.

(**) Voir premier mémoire, § 17, et note au bas de ce paragraphe.

dition $h \geqq fa$ ou $f \leqq \frac{h}{a}$ pouvait donner un certain avantage au point de vue du confortable ; il faudrait alors que f fût compris entre $\frac{h}{a}$ (condition de confortable) et $\frac{2h}{a}$ (condition de convergence pour la sécurité).

Mais je dois faire observer *qu'il ne faut tenir aucun compte* de cette condition $f \leqq \frac{h}{a}$ pour les ressorts d'acier compris entre les roues et le châssis, ressorts qui sont ceux qui nous occupent ici.

Il est aisé de voir qu'avec les véhicules à grands coefficients de sécurité, qui sont les meilleurs, f est beaucoup plus grand que $\frac{h}{a}$; c'est un grand avantage qui permet de franchir sans danger des dénivellations, même périodiques, bien supérieures à 4 millimètres. Maintenant, si on envisage ces véhicules au point de vue du confortable, le très léger inconvénient résultant de ce que la condition $f \leqq \frac{h}{a}$ n'est pas remplie peut être totalement supprimé par l'un des moyens suivants :

1° Tampons de caoutchouc situés entre le châssis et la caisse, ou bien au bout des ressorts.

Ces ressorts en caoutchouc peuvent parfois soumettre chaque voyageur à de petites oscillations permanentes désagréables ;

2° Ressorts situés dans les coussins sous chaque voyageur et disposés de manière à leur donner un frottement relatif compris entre $\frac{h}{a}$ et $\frac{2h}{a}$.

C'est un nouveau moyen qui permettrait d'obtenir *un véritable raffinement* dans le confortable *sans nuire à la sécurité*.

M. le commandant Krebs a imaginé une excellente solution de la question. Après avoir étudié mon premier mémoire, il a donné à l'Académie des Sciences la théorie et la description d'un très intéressant amortisseur pour automobiles (*). Cet amortisseur ne fonctionne pas pour les petites dénivellations h_0, pour lesquelles ma condition de convergence $h \leq 2fa$ est remplie pour les automobiles. Au delà de h_0, l'amortissement rapide des oscillations est obtenu par le fonctionnement d'un appareil dont le frottement croît avec la flexion du ressort de telle façon que ma condition $h \leq 2fa$ soit remplie quelle que soit la valeur de h.

IX. — Historique de la question des oscillations du matériel des chemins de fer.

§ 31. **Travaux de Philipps.** — Je dois, tout d'abord, rappeler le beau travail classique de Philipps sur le calcul des ressorts à lames dont j'ai déjà parlé (*Annales des Mines*, 1852, t. I).

§ 32. **Opinion de Redtenbacher.** — Au milieu du siècle dernier, un professeur allemand de grand talent, Redtenbacher, a déjà alarmé les ingénieurs en attirant leur attention sur le danger des oscillations périodiques du matériel sur ses ressorts, en cas de synchronisme entre la durée d'oscillation et le temps mis pour franchir la longueur d'un rail (Redtenbacher, *die Gesetze des Locomotivbanes*) (**).

§ 33. **Travaux de M. Vicaire.** — En 1891, M. Vicaire, inspecteur général des Mines, présenta à l'Académie des

(*) Voir le *Compte rendu de l'Académie des Sciences* du 15 janvier 1906.

(**) Voir le *Traité d'exploitation des chemins de fer* de MM. Huberti, Pavlidhe et Stévart, § 3, p. 51.

Sciences plusieurs notes d'une haute valeur scientifique ; dans l'une de ses notes il établit un principe d'une grande importance et visant le cas qui nous occupe. M. Vicaire formula ainsi qu'il suit son principe :

« Lorsqu'on fait agir une force perturbatrice sur un sys-
« tème matériel animé de petits mouvements à partir de
« la position d'équilibre stable, si la période de la force
« perturbatrice tend vers celle de l'une des oscillations
« simples propres au système, l'amplitude de la pertur-
« bation devient de plus en plus grande. A la limite, la
« perturbation se confond avec l'oscillation simple corres-
« pondante, dont l'amplitude augmente avec le temps.
« Il faut entendre *indéfiniment* en ce sens que l'ampli-
« tude sort des limites dans lesquelles les équations
« linéaires restent suffisamment approchées. » (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 12 janvier 1891.)

En comparant ce principe de Vicaire avec l'ensemble de mon premier mémoire, on voit que mes études rentrent dans ce principe, mais dans le cas seulement où l'on supposerait nul le frottement des lames de ressorts, ce qui n'est pas le cas de la pratique. M. Vicaire n'étudie pas dans ses notes à l'Académie le cas des oscillations amorties. Quoi qu'il en soit, l'ensemble des travaux de M. Vicaire constitue un travail important.

§ 34. **Travaux de M. Nadal.** — Nous arrivons aux travaux de M. Nadal, alors ingénieur des Mines, actuellement ingénieur en chef adjoint du matériel et de la traction des chemins de fer de l'État. Je ne parlerai ici que du premier mémoire de M. Nadal (*Annales des Mines*, t. IX, 4e livraison de 1896), qui se rapporte à la question. J'aurai l'occasion de rappeler ultérieurement d'autres mémoires de M. Nadal. M. Nadal considère d'abord le cas du véhicule de masse M à trois essieux et six roues; il admet que la masse totale M pourra être

assimilée à six roues $\frac{M}{6}$ placées directement au-dessus des ressorts. Puis l'auteur prend comme base expérimentale les expériences de M. Coüard : il remplace les courbes par des tracés rectilignes triangulaires simples, et il suppose les joints de rails concordants.

Puis il pose les équations différentielles de d'Alembert pour les six masses, ce qui fait dejà six équations.

En second lieu il obtient six autres équations en écrivant que les réactions des six ressorts sont proportionnelles aux flèches, c'est-à-dire aux déplacements verticaux des masses, tout en faisant intervenir les courbes de M. Coüard simplifiées qui règlent les déplacements des bases des ressorts. Cela fait déjà 12 équations. Mais il y a 18 inconnues qui sont les 6 valeurs des déplacements verticaux, les 6 valeurs de la répartition du poids total P de la caisse en 6 parties et les 6 valeurs des réactions des ressorts. Pour établir les 6 équations qui manquent, l'auteur en trouve une en écrivant que le poids total P des 6 masses est constant ; il en trouve trois autres en écrivant que les 6 masses doivent toujours rester dans un même plan. Enfin l'auteur obtient les deux dernières équations en appliquant le théorème de d'Alembert aux moments des forces d'inertie autour de deux axes horizontaux, l'un parallèle à la voie et l'autre perpendiculaire.

Puis, enfin, M. Nadal établit ses intégrations, ce qui lui permet de calculer tous les éléments du problème considéré et notamment ce qu'il a appelé *la vitesse critique*. Cette vitesse ainsi calculée est naturellement la même que celle de l'oscillation du poids sur ressort qui a servi de base à mes études.

Cette étude constitue un travail scientifique important, mais qui, tel qu'il est, ne peut pas servir à établir la condition de convergence des oscillations ; en effet M. Nadal, pour simplifier ses intégrations, a supposé au début

que ses six ressorts n'avaient aucun frottement, comme tout le monde le croyait à cette époque. J'ai établi depuis, au contraire, que ce frottement n'est pas négligeable et qu'il est la cause de la convergence des oscillations, à la *vitesse critique* et dans son voisinage ; il ne faut pas oublier, en effet, qu'en matière d'oscillations périodiques, les petites causes répétées font les grands effets. Il en résulte que l'hypothèse de M. Nadal a retenti sur sa conclusion définitive ; en effet, l'auteur en a conclu que cette vitesse critique est dangereuse.

Dans une étude postérieure, par contre, M. Nadal a admis que les résistances passives des ressorts peuvent éteindre les oscillations, mais il n'a pas calculé leur influence modératrice (*). Dans mes trois mémoires je montre qu'on doit établir les véhicules de telle façon *qu'ils puissent marcher sans danger à cette même vitesse critique*, pour les dénivellations périodiques des joints de rails. Quoi qu'il en soit, il est hors de doute que le mémoire de M. Nadal constitue une étape importante dans l'étude des oscillations du matériel. D'abord il a montré que les études de cette nature doivent être basées sur les expériences de M. Coüard ou d'autres qu'on pourra faire à son exemple.

Ensuite il y a lieu d'observer que la théorie de M. Nadal s'approche de la réalité dans le cas où les dénivellations aux joints des rails sont très considérables, par suite d'un très mauvais état de la voie ; dans ce cas, le frottement des ressorts ne suffit plus, comme on l'a vu, pour éviter les oscillations divergentes ; alors l'étude de M. Nadal donne une analyse des oscillations, même en dehors de la vitesse critique, analyse qui est fort intéressante. Mais, de plus, il est fort probable qu'on pourra arriver

---

(*) Voir *Théorie de la stabilité des locomotives*, par M. Nadal (*Annales des Ponts et Chaussées*, 3e trimestre de 1897).

à la solution théorique complète du problème, conforme à la pratique, par la méthode même de M. Nadal, en ce qui concerne les oscillations dues aux dénivellations périodiques de la voie. Pour cela il faudrait tenir compte des frottements dans les 6 équations qui expriment les réactions des ressorts en fonction des compressions. Ces équations seraient faciles à poser; mais malheureusement ce sont des fonctions discontinues, puisque les frottements changent de sens à la montée et à la descente; de plus, le changement de sens se fait à des moments différents pour les 6 ressorts ; tout cela rend les intégrations extrêmement difficiles; mais peut-être pourra-t-on triompher un jour de cette difficulté. Alors on arriverait à une solution plus complète que la mienne, car on aurait une étude des oscillations non seulement à la vitesse critique, comme la mienne, mais à toutes les autres vitesses.

Je dois ajouter que, pour arriver à une solution absolument mathématique de la question des oscillations, il serait préférable d'englober dans un seul problème non seulement les oscillations dues à des dénivellations verticales de la voie, mais encore celles qui sont dues à des variations du rayon de courbure de la voie et celles qui sont dues aux pièces oscillantes et tournantes des locomotives. Alors la difficulté deviendrait insurmontable.

En résumé, au point de vue de la pratique, mon étude des oscillations *à la vitesse critique*, qui est la plus défavorable, suffit amplement. Mais, au point de vue scientifique, une méthode du genre de celle de M. Nadal, poussée jusqu'au bout, représenterait une solution plus mathématique et plus complète de la question, si elle était abordable.

§ 35. **Travaux de M. Herdner.** — J'ai déjà parlé, à plusieurs reprises, de l'important mémoire de M. Herdner (*).

(*) *Recherches sur le fonctionnement des organes de suspension des*

Mais il convient d'en résumer ici les grandes lignes. M. Herdner étudie les conditions de l'équilibre d'une locomotive soumise à l'action d'un couple.

Nous avons vu que la conception du « centre d'oscillations » des véhicules est une des bases de mes études de 1901; M. Herdner est arrivé depuis, de son côté, à la recherche de ce centre; il l'a appelé « centre élastique »; il a poussé sa recherche plus loin que moi pour les locomotives et notamment dans le cas des ressorts conjugués par des balanciers que je n'avais pas examiné.

D'autre part, j'ai montré que la condition de stabilité d'un véhicule suspendu est $m^2 - an > 0$; M. Herdner est arrivé aussi, depuis, de son côté, à la même condition; il a appelé « altitude critique » la hauteur du centre de gravité au-dessus du centre élastique, à partir de laquelle l'équilibre est instable. Mais, de plus, il a poussé cette étude beaucoup plus loin en l'appliquant au cas des machines munies de balanciers.

Nous avons donc fait deux études de genres différents, qui ont deux points de contact communs; comme je l'ai dit, ces coïncidences constituent une importante vérification de nos deux études, d'autant que M. Herdner ne connaissait pas mes travaux de 1901 en faisant les siens.

M. Herdner fait donc, dans son mémoire, une étude très complète de l'équilibre des locomotives munies de balanciers. Comme ces balanciers sont d'un usage à juste titre très répandu, il en résulte que les recherches de M. Herdner ont une grande importance.

Il m'est impossible de donner ici les calculs de M. Herdner; son mémoire est à lire en entier; mais je vais mentionner ici plusieurs de ses conclusions :

« Lorsque les ressorts de suspension d'un certain

---

locomotives, par M. Herdner, ingénieur en chef adjoint à l'ingénieur en chef du Matériel et de la Traction des chemins de fer du Midi (*Revue générale des Chemins de fer* de juin 1905).

« nombre d'essieux sont conjugués entre eux par des « balanciers longitudinaux, distribués comme on voudra, « mais disposés de manière à conserver leur horizonta- « lité, lorsque le châssis principal se déplace verticale- « ment sans s'incliner, la conjugaison ainsi établie ne « change rien ni à la position, ni aux propriétés du « centre élastique.

« L'emploi des balanciers longitudinaux remplissant « la condition énoncée ci-dessus a pour effet :

« 1° D'accroître l'amplitude de la rotation due à un « couple situé dans le plan méridien ;

« 2° D'abaisser l'altitude critique du centre de gravité « relative à l'axe de galop. » (L'axe de galop est ici un axe horizontal normal à la voie passant par le centre élastique.)

M. Herdner donne des conclusions analogues pour les balanciers transversaux et les bogies.

Comme on le voit, ces conclusions de M. Herdner sur l'emploi des balanciers ont une grande importance et doivent servir de point de départ à toute étude sur les oscillations des machines munies de balanciers.

§ 36. **Travaux divers.** — Enfin, je citerai, pour mémoire, diverses études sur les oscillations du matériel qui sortent du cadre du présent travail, parce qu'elles ne font pas intervenir les ressorts.

En première ligne, je rappellerai les travaux de Le Chatelier, qui datent du milieu du siècle dernier, travaux bien connus de tous les ingénieurs de chemins de fer.

En second lieu, il faut citer la remarquable étude de M. Pochet sur la *Théorie du mouvement en courbe*.

Je reparlerai de ces travaux dans une autre série d'études.

X. — ÉTUDES DIVERSES DE L'AUTEUR SUR LES OSCILLATIONS.

§ 37. **Notes à l'Académie des Sciences.** — Dans la note qui a été présentée par M. Léauté à l'Académie des Sciences dans la séance du 6 mars 1905, j'ai donné un court résumé de mes recherches de 1901 sur les oscillations dues aux dénivellations périodiques de la voie.

Dans la note du 8 mai 1905 à l'Académie, j'ai donné le résumé de mes recherches de 1901 sur l'étude des oscillations dues à l'entrée en courbe et à la sortie.

Dans la note du 29 mai 1905 à l'Académie, j'ai donné le résumé de l'étude des oscillations dues à la répétition des perturbations périodiques provenant des pièces oscillantes et tournantes des locomotives.

§ 38. **Mémoires des « Annales des Mines ».**— Mes trois mémoires des *Annales des Mines* représentent le développement de mes études de 1901 sur les oscillations dues aux perturbations périodiques verticales de la voie; j'y ai ajouté mes travaux récents sur les dénivellations isolées de la voie.

En résumé, dans ces trois mémoires, j'étudie toutes les oscillations dues à des perturbations verticales quelconques provenant de la voie.

§ 39. **Mémoires de la Société des Ingénieurs civils.** — J'ai déjà donné le commencement du développement de ma note du 8 mai à l'Académie des Sciences (séance du 17 novembre 1905 de la Société des Ingénieurs civils). Dans ces travaux j'étudie les oscillations dues à l'entrée en courbe et à la sortie, et en général les oscillations dues à toutes les variations brusques de courbure de la ligne, c'est-à-dire dues aux perturbations horizontales de la voie. Ces

variations brusques de rayons se produisent souvent, dans la pratique, dans les courbes surtout. Je montre que les oscillations de cette catégorie augmentent rapidement avec la vitesse et qu'elles peuvent donner parfois des effets deux fois plus puissants que ceux qui résultent du calcul banal de la force centrifuge.

§ 40. **Mémoires ultérieurs.** — Je publierai ultérieurement le développement de ma note du 29 mai 1905, présentée à l'Académie des Sciences. Je montre encore que les oscillations de cette catégorie *augmentent rapidement avec la vitesse*, tout en restant faibles et sans danger immédiat, jusqu'à la vitesse maxima pour laquelle la machine a été construite.

XI. — Vérifications expérimentales.

§ 41. **Vérifications basées sur l'observation de la pratique.** — La grande difficulté dans des recherches de cette nature, c'est de ne pas oublier une cause d'oscillations connue ou inconnue, qui serait de nature à modifier les conclusions; le meilleur moyen de s'assurer qu'on n'a rien oublié consiste à comparer les résultats généraux de l'étude avec l'observation de la pratique courante, avec des expériences sur les oscillations du matériel et autres expériences *ad hoc*.

Une des idées dominantes de mes trois mémoires, c'est l'absence de danger de la circulation de l'immense majorité des véhicules de chemins de fer même à la vitesse critique. Or il suffit de voyager fréquemment en chemin de fer pour observer parfois des oscillations à la vitesse critique ou dans son voisinage ; il est facile de s'assurer que ces oscillations, quoique parfois désagréables, restent limitées et ne sont pas dangereuses.

§ 42. **Expériences de M. Coüard (Compagnie Paris-Lyon-Méditerranée).** — Il est à désirer que les expériences de M. Coüard soient reprises en dépassant de beaucoup la vitesse de 90 kilomètres à l'heure à laquelle elles ont été faites, et en opérant sur plusieurs modèles de voies plus fortes et moins fortes que celle dont M. Coüard s'est servi.

Ces expériences ont, je le répète, une très grande valeur ; elles ont rendu et rendront encore de grands services.

§ 43. **Expériences de la Compagnie d'Orléans.** — En 1890, M. Sabouret, alors ingénieur de la voie de la Compagnie d'Orléans, a eu l'idée d'employer le pendule balistique pour l'observation des chocs éprouvés par la partie suspendue des véhicules de chemins de fer ; cette idée ingénieuse a donné naissance à des appareils d'expérimentation perfectionnés dont je vais parler.

M. Brière, ingénieur en chef de la voie, avait fait aussi d'intéressantes expériences sur les oscillations.

§ 44. **Wagon d'expériences de la Compagnie du Nord.** — La Compagnie du Nord a fait, depuis 1897, des recherches sur l'emploi de ce pendule balistique, et a établi un remarquable wagon d'expériences basé sur ce principe. Le wagon est un véhicule très bien suspendu qui est destiné à enregistrer tous les défauts de la voie. Dans ce vagon les chocs verticaux sont enregistrés au moyen de crayons actionnés par deux pendules balistiques, un pour chaque sens ; de même pour les chocs horizontaux ; les quatre crayons enregistrent ces chocs sur un même papier qui se déroule automatiquement. Au moyen des repères voulus, l'on peut, après coup, retrouver sur le diagramme les points exacts de la voie où les défauts signalés existent.

M. Rossignol, ingénieur en chef adjoint de l'entretien de la Compagnie du Nord, a donné un compte rendu des expériences qu'il a faites avec ce vagon ; il a expliqué les services qu'il rend à la Compagnie du Nord pour la surveillance de la voie (*).

De toute une série d'expériences faites dans les conditions les plus diverses, M. Rossignol a déduit deux principes qu'il résume ainsi qu'il suit :

1° « Par suite de circonstances inexpliquées, mais « parmi lesquelles entre certainement en ligne de compte « l'action des ressorts du véhicule, les oscillations verti- « cales ne sont influencées par la vitesse que dans une « faible mesure » ;

2° Dans son deuxième principe, M. Rossignol signale que les secousses horizontales croissent très rapidement avec la vitesse.

Ces deux principes de M. Rossignol sont absolument d'accord avec tout l'ensemble de mes recherches sur les oscillations du matériel.

En effet, examinons d'abord le premier principe ci-dessus.

1° Nous avons vu dans mon premier et dans mon deuxième mémoire que les oscillations dues aux dénivellations *périodiques* de la voie sont convergentes et très limitées, si la condition $h \leq 2fa$ est réalisée ; nous avons montré qu'elle est réalisée dans tous les cas de la pratique normale. Nous avons vu aussi que, quand cette condition de convergence est réalisée, le maximum de l'amplitude de l'oscillation ne dépasse jamais $2h$ ou $2hN$. Or ces formules sont indépendantes de la vitesse; il y a seulement une légère augmentation des oscillations à la vitesse critique et dans son voisinage, mais les oscilla-

(*) Voir *Note sur l'appareil enregistreur employé par le réseau du Nord pour la visite des voies*, par M. Rossignol (*Revue générale des Chemins de fer*, décembre 1903, p. 381).

tions diminuent quand la vitesse s'accroît au delà. Donc, *dans l'ensemble*, on peut dire que les oscillations verticales sont *indépendantes de la vitesse*.

Mais M. Rossignol dit qu'elles ne dépendent de la vitesse « que dans une faible mesure ».

Or nous avons vu, je le répète, qu'au voisinage de la vitesse critique il y a augmentation légère des oscillations. M. Rossignol s'étonne de ne pas voir les oscillations verticales augmenter sensiblement avec la vitesse; il dit que ce fait se produit « par suite de circonstances inexpliquées » ; or mes travaux de 1901 expliquent longuement, comme on l'a vu, toutes ces circonstances, qui sont bien dues à « l'action des ressorts », comme M. Rossignol le suppose.

Il y a donc là un accord frappant entre la théorie et les expériences, d'autant que M. Rossignol ne connaissait pas mes travaux de 1901, quand il a publié son mémoire.

2° Arrivons au deuxième principe de M. Rossignol. Là encore je suis absolument d'accord avec lui ; mais ces secousses horizontales sortent du cadre du présent mémoire ; j'en reparlerai dans d'autres travaux. En résumé, le premier principe de M. Rossignol peut être considéré comme résumant en quelques lignes tout l'ensemble de mes trois mémoires; j'appelle spécialement l'attention du lecteur sur cette similitude de conclusions.

Le wagon d'expériences de la Compagnie du Nord rend dans la pratique des services d'un autre ordre pour déceler les défauts de la voie. A cet effet on l'attelle derrière un train, on fait fonctionner les enregistreurs et, avec les repères voulus, on indique aux services de la voie locaux les points où il y a des défauts de la voie à corriger.

J'estime que l'emploi de ce système de surveillance deviendra *obligatoire* quand on voudra dépasser les vitesses actuelles. En effet les dénivellations verticales

ne se produisent souvent qu'au passage du train et peuvent être presque invisibles sur la voie libre, à cause de l'élasticité de la voie qui reprend sa forme normale; le défaut peut donc échapper à la surveillance des agents de la voie. L'emploi du même wagon est tout aussi nécessaire pour déceler les défauts horizontaux de la voie.

§ 45. **Wagon d'expériences de la Compagnie de l'Ouest.** — La Compagnie de l'Ouest, de son côté, a construit un wagon d'expériences qui constitue un appareil d'expérimentation de premier ordre. Dans ce wagon, M. Sabouret, actuellement ingénieur en chef du matériel et de la traction de la Compagnie de l'Ouest, emploie son pendule balistique pour l'appréciation des chocs latéraux ; mais il évalue les oscillations verticales par un autre moyen. Il se sert, à cet effet, des enregistreurs à distance de M. Marey, comme M. Coüard ; il y a alors un enregistreur pour chaque ressort.

M. Sabouret estime que les oscillations à observer n'étant pas très rapides, les enregistreurs pneumatiques sont bien suffisants.

Naturellement les oscillations horizontales et verticales sont inscrites simultanément sur le même rouleau de papier.

Ce wagon, qui peut servir aussi à contrôler la voie, comme celui du Nord, a été cependant plus spécialement établi pour observer les oscillations du matériel ; c'est un appareil de recherches scientifiques.

Les appareils de M. Sabouret peuvent, d'ailleurs, s'installer facilement sur un véhicule quelconque pour observer ses oscillations.

M. Sabouret a déjà publié d'intéressants résultats d'expériences faites avec ce wagon (*).

(*) Voir *Etude des mouvements secondaires des véhicules en marche*, par M. Sabouret (*Revue générale des Chemins de fer*, janvier 1904, p. 65).

§ 46. **Expériences de Berlin à Zossen jusqu'à 210 kilomètres à l'heure.** — Nous avons déjà parlé à plusieurs reprises des expériences allemandes de Berlin à Zossen (*) ; on peut y trouver une importante vérification des deux principes du paragraphe 44 ci-dessus de M. Rossignol et de mes études.

En effet les secousses verticales n'ont pas préoccupé outre mesure les ingénieurs. On a seulement été obligé d'adopter pour la voie le type le plus fort des chemins de fer de l'État prussien. Or, dans les expériences, les ingénieurs ont noté ce qui suit :

« Tous ceux qui ont assisté aux essais ont naturel-
« lement prêté aux chocs plus d'attention qu'en temps
« ordinaire ; mais ces chocs sont restés moindres que
« ceux qu'on ressent dans les trains rapides ordinaires
« quand on passe sur une mauvaise voie ou en courbes
« raides. »

C'est une nouvelle vérification de mes trois mémoires et du premier principe de M. Rossignol.

En ce qui concerne le deuxième principe de M. Rossignol, qui est d'accord avec mes recherches, comme je l'ai dit, j'en trouve une vérification nouvelle dans l'établissement même de la voie en vue de ces expériences; en effet les secousses horizontales ont tellement préoccupé les ingénieurs allemands qu'ils ont placé des contre-rails intérieurs de quelques centimètres sur toute la ligne de façon à empêcher les déraillements.

§ 47. **Expériences vérificatives diverses.** — Il reste à faire naturellement de nombreuses expériences vérificatives sur la détermination de divers coefficients de frottement, à l'état statique et en marche, à toute vi-

(*) Voir la *Revue générale des Chemins de fer*, mars 1902 et novembre 1904. Voir aussi, à ce sujet, les *Bulletins de la Commission internationale des chemins de fer*.

tesse, et sur tous les points que j'ai abordés. Ces expériences se feront progressivement, mais il faut remarquer qu'elles sont en général très coûteuses, ce qui s'oppose à ce qu'elles se multiplient. Il a déjà été établi que le coefficient de frottement 0,40 que j'ai adopté n'est pas trop fort. Il serait particulièrement intéressant d'évaluer la valeur du frottement relatif des ressorts f, et, par suite, la valeur de φ, en pleine vitesse, en mesurant, au même moment, les dénivellations de la voie et les oscillations du véhicule sur ses ressorts; en faisant cette expérience à la vitesse critique, mes tracés graphiques permettaient d'évaluer le frottement.

La vérification *complète* de mes études par les wagons d'expériences ne pourra guère se faire que quand ces études seront terminées et que j'aurai étudié les oscillations résultant de toutes les causes réunies ; en effet, en pratique, on n'observe guère que des oscillations résultantes.

XII. — Conclusions.

§ 48. **Conclusions résultant des formules et des tracés graphiques.** — Les véritables conclusions de mes études sont les formules et les tracés graphiques ; j'ai, de plus, déjà indiqué des conclusions dans la plupart des paragraphes. Mais il est intéressant cependant de résumer ici les plus importantes.

§ 49. **Premières conclusions d'ensemble.** — Je le répète, le point le plus saillant des conclusions de mes trois mémoires est conforme au premier principe de M. Rossignol, que j'ai rappelé au paragraphe 51, à savoir *que les oscillations verticales du poids suspendu sont indépendantes de la vitesse du train.*

J'ai fait observer que ce principe devait être considéré comme un résultat d'ensemble, car dans chaque cas particulier les oscillations augmentent quand la vitesse approche de la vitesse critique, pour diminuer au-dessus.

§ 50. **Condition de convergence des oscillations.** — On a vu que ma formule : $h \leqq 2fa$, est d'une application absolument générale, pour les joints concordants ; on a vu qu'elle s'applique au cas beaucoup plus important des dénivellations répétées dues à des traverses affaissées tout d'une pièce, avec synchronisme défavorable (§ 13).

On a vu que, dans le cas des joints discordants, le deuxième membre de la formule $h \leqq 2fa$ est multiplié par un coefficient qui est légèrement inférieur ou supérieur à l'unité, suivant que les ressorts sont extérieurs ou intérieurs aux roues (§ 7 et 8 de mon deuxième mémoire) ; cela s'applique au cas très important des dénivellations répétées dues à des traverses qui s'affaissent tantôt à droite, tantôt à gauche (§ 13), avec synchronisme défavorable.

Je le répète, le point saillant de ces formules, c'est que la vitesse du train n'y figure pas ; les oscillations verticales, à la vitesse critique, ne seront donc pas plus à redouter pour la vitesse la plus énorme que pour les vitesses actuelles, en ce qui concerne les oscillations de la caisse. Ce fait a été confirmé par des expériences de diverses natures, comme on l'a vu. Ces formules montrent qu'il faut diminuer h le plus possible, c'est-à-dire donner à la voie le plus de rigidité possible, sans lui ôter cependant toute élasticité (§ 16).

Elles montrent aussi qu'il y a intérêt à augmenter le plus possible a ou flexion statique des ressorts ; cependant nous avons vu que cette flexibilité des ressorts doit avoir une limite eu égard aux oscillations en travers du paragraphe 13 ; nous savons calculer cette limite, ce qui a de

l'intérêt surtout pour les locomotives et aussi pour les voitures à voyageurs à impériales (Voir § 28).

Ces formules montrent aussi que la valeur du frottement relatif des ressorts ou f doit être suffisamment élevée; nous savons aussi qu'on peut rendre f aussi grand qu'on veut, en construisant les ressorts en conséquence (premier mémoire, note c). Enfin, nous avons vu, dans les applications pratiques, que la condition de convergence est assurée, dans tous les cas de la pratique, avec une voie à peu près bonne, ayant des dénivellations réelles h égales à 6 millimètres aux joints de rails; cela correspond à $h = 4$ millimètres de ma voie théorique à crans rectangulaires, comme on l'a vu (Voir § 21). Il en résulte que les rails soudés, qui ont de graves inconvénients au point de vue des dilatations, n'ont pas de raison d'être pour les chemins de fer; cette conclusion importante est d'accord avec l'opinion de la plupart des ingénieurs de divers pays (*).

Mais l'objet de mes études ne consiste pas seulement à rassurer les ingénieurs sur la crainte des oscillations divergentes au passage des joints de rails. Je le répète, la formule $h \leq 2fa$ a surtout pour but de rechercher *le danger très réel des oscillations provenant des fortes dénivellations répétées dues à des traverses affaissées, avec synchronisme défavorable.*

On a vu dans le paragraphe 30 quelle est la limite $(2fa)$ de hauteur de ces dénivellations pouvant être acceptée sans danger pour chaque type de véhicule; on a vu que cette profondeur varie de 5 à 26 millimètres, suivant les véhicules.

C'est, comme on l'a vu, la hauteur réelle des dénivellations répétées pouvant entrainer des oscillations divergentes.

(*) Voir le *Bulletin de la Commission internationale du Congrès des chemins de fer*, années 1899 et 1902.

En résumé des dénivellations périodiques de 6 millimètres, à chaque joint de rail, ne sont pas à craindre; mais, au contraire, plusieurs dénivellations accidentelles de 10 à 20 millimètres, dues à des traverses affaissées, *peuvent entraîner le déraillement des machines et de certains véhicules*, dans les cas rares où il se produit un synchronisme fâcheux. C'est un point extrêmement important sur lequel j'attire toute l'attention des ingénieurs.

§ 51. **Amplitude des oscillations.** — Il résulte du paragraphe 16 de mon premier mémoire que l'*amplitude* des oscillations n'est jamais supérieure à $2h$, c'est-à-dire au double de la dénivellation répétée, même à la vitesse critique. Cette conclusion a été étendue au cas des véhicules de la pratique dans mon deuxième mémoire. Nous avons vu cependant que, dans le cas des joints discordants, cette amplitude est multipliée par un coefficient N qui est le plus souvent voisin de l'unité; ce coefficient N est le même dans le cas beaucoup plus important des traverses affaissées tantôt d'un côté, tantôt de l'autre (§ 8 du deuxième mémoire et § 13 ci-dessus).

Ces formules sont très importantes, et fort heureusement d'une extrême simplicité; elles permettent de calculer aisément le déchargement des ressorts correspondant à l'amplitude maxima des oscillations considérées. Ainsi, par exemple, si $h = 10$ millimètres, l'amplitude maxima sera de 20 millimètres dans le premier cas, c'est-à-dire 10 millimètres en plus ou en moins de la position normale du ressort; le ressort sera donc déchargé de $\frac{1}{5}$ au plus si sa flèche statique est de 50 millimètres. Ici encore, comme au paragraphe précédent, on voit de suite que ce déchargement des ressorts est très faible au passage des joints de rails, mais qu'il peut être assez fort pour devenir dangereux en cas de fortes dénivella-

tions accidentelles de plusieurs centimètres et répétées. Cette conclusion est tellement conforme au bon sens qu'elle n'étonnera personne.

§ 52. **Vitesse critique.** — Nous avons vu comment on peut calculer la durée de toutes les oscillations, tout au moins approximativement.

Nous avons vu que cette durée sert à calculer la *vitesse critique* sur laquelle Redtenbacher a déjà appelé l'attention des ingénieurs au milieu du siècle dernier. Nous avons vu que, en pratique, cette vitesse critique *n'est pas à craindre pour le passage des joints de rails*. Du reste nous avons vu aussi qu'aux très grandes vitesses on se trouve le plus souvent au-dessus de la vitesse critique, pour tous les véhicules.

Mais il est impossible de calculer d'avance cette vitesse critique pour le cas des affaissements répétés de traverses; en effet, ces dénivellations accidentelles se font n'importe où, pas forcément aux joints de rails; il est donc impossible de savoir d'avance si le synchronisme fâcheux se présentera ou non. *Peu importe, du reste, car mes formules sont établies pour le cas où le synchronisme dangereux se présenterait.* J'ajouterai que les dénivellations répétées n'ont pas toujours besoin d'être nombreuses pour être dangereuses; deux ou trois peuvent suffire dans certains cas pour provoquer un déraillement si elles sont fortes, avec synchronisme défavorable, surtout en cas de superposition avec les autres oscillations que j'ai étudiées.

§ 53. **Rigidité de la voie.** — On a vu paragraphe 17 *que la voie doit être d'autant plus rigide que la vitesse des trains est plus grande;* il s'agit non seulement de la nécessité d'employer des rails forts, mais surtout de la nécessité de mettre des traverses en bois larges et

rapprochées; de plus, il faut que le ballast soit résistant et autant que possible *d'une élasticité homogène*. Ces desiderata ont été souvent exprimés dans les divers congrès des chemins de fer ; ils sont basés sur l'observation de la pratique; on a toujours observé, en effet, que les voies ont d'autant plus de tendance à *se déformer* que les vitesses sont plus grandes; une fois les déformations permanentes acquises, elles deviennent alors la cause d'oscillations dangereuses de la caisse; il faudra encore augmenter la rigidité des voies quand on augmentera les vitesses au delà des limites actuelles.

J'insiste particulièrement sur ce point, parce que cette nécessité paraît, à première vue, en contradiction avec le principe des oscillations verticales indépendantes de la vitesse. Mais j'ai montré, paragraphe 17, que cette nécessité des voies rigides ne résulte pas des oscillations de la caisse, mais bien des réactions brusques des bandages sur les rails, dues à l'inertie des roues; il n'y a donc là, en réalité, aucune contradiction.

§ 54. **Autres conclusions.** — Dans mon mémoire précité à la Société des Ingénieurs civils (séance du 17 novembre), j'ai étudié les oscillations dues aux *défauts horizontaux* de la voie; j'en ai déduit des conclusions pour l'établissement de la voie et la construction du matériel, conclusions qui complètent celles que je viens de donner. Je montre que, pour les très grandes vitesses, l'augmentation de la rigidité horizontale de la voie sera encore plus nécessaire que l'augmentation de sa rigidité verticale.

§ 55. **Surveillance de la voie.** — Il résulte de toutes ces études que, quand on dépassera les vitesses actuelles, il sera impossible de se contenter de la surveillance de la voie *de visu*. Les affaissements des traverses peuvent être très faibles, avec une voie libre, et très accentués

au passage du train, par suite de la variation d'élasticité du ballast d'un point à l'autre, dans certains cas. On sera donc forcément amené, je le répète, à surveiller les voies en employant régulièrement des wagons d'expériences analogues à ceux des Compagnies du Nord ou de l'Ouest, comme on le fait à la Compagnie du Nord; ce procédé permet de signaler les défauts de la voie en temps utile et d'y porter remède avant qu'il ne se produise un déraillement.

Je n'ai pas la prétention d'avoir fait une théorie mathématique; or, si un théorème de géométrie est parfait, il n'en est pas de même des études de mécanique appliquée, qui, comme celles de physique, sont toujours perfectibles; il est donc probable qu'en reprenant progressivement, en détail, l'étude de chacun des problèmes que j'ai traités, divers ingénieurs arriveront à des solutions de plus en plus précises. Mais j'ai cherché surtout à faire une étude d'ensemble sur toutes les oscillations du matériel et sur les conditions d'établissement de la voie et du matériel, surtout pour les très grandes vitesses; j'ai insisté sur la concordance de mes formules avec les résultats de la pratique et ceux des expériences les plus remarquables.

Quelques-uns des problèmes que j'ai traités sont un peu abstraits, mais les formules pratiques auxquelles je suis arrivé sont heureusement d'une extrême simplicité.

BULLETIN.

STATISTIQUE DE L'INDUSTRIE MINÉRALE DE L'ESPAGNE EN 1903 (*).

1° PRODUCTION DES CONCESSIONS.

SUBSTANCES MINÉRALES	CONCESSIONS en activité	OUVRIERS			MACHINES A VAPEUR		PRODUCTION	
		Hommes	Femmes	Enfants	Nombre	Force en chevaux	Poids	Valeur sur place
							tonnes	francs
Fer	662	28.759	126	1.208	218	4.436	8.304.153	43.380.242
Fer argentifère	11	318	»	79	2	11	90.996	333.047
Pyrite de fer	4	575	8	17	8	200	155.739	692.690
Pyrite arsenicale	3	200	»	»	»	»	7.996	39.980
Amblygonite	1	4	»	»	»	»	17	510
Terre alumineuse	15	23	7	3	»	»	381	12.314
Plomb	486	8.563	294	320	216	7.751	108.600	12.119.469
Plomb argentifère	227	10.088	339	514	224	8.903	179.858	29.893.553
Zinc	126	2.554	234	183	22	351	154.126	5.234.831
Or	4	37	»	1	3	17	2.681	92.025
Argent	6	236	»	»	10	346	231	289.540
Cuivre	501	11.591	208	282	54	2.030	2.799.789	52.312.300
Etain	3	267	24	»	1	12	330	165.000
Mercure	31	1.663	»	81	12	310	30.370	4.716.317
Antimoine	3	33	18	5	1	6	42	3.008
Manganèse	13	419	95	13	4	37	26.194	458.389
Sel commun	55	1 227	78	108	12	251	427.368	3.472.100
Substances salines	2	1	»	»	»	»	24	1.127
Sulfate de baryte	5	16	»	»	»	»	507	5.310
Argile	3	54	18	7	1	6	640	4.020
Soufre	7	246	»	17	2	20	38.573	214.191
Phosphore	5	70	4	»	»	»	1.124	20.920
Kaolin	3	21	2	»	»	»	2.578	13.672
Stéatite	2	44	1	»	1	25	3.725	11.175
Jais	1	2	»	»	»	»	2	219
Houille	605	19.076	1.203	438	192	7.093	2.587.652	23.640.360
Lignite	64	1.058	36	19	9	200	104.232	592.831
Anthracite	12	879	24	36	10	589	108.959	1.216.720
Roches asphaltiques	7	56	»	»	1	15	6.637	67.145
Spath-fluor	2	38	»	»	»	»	4.000	40.000
Bismuth	1	8	»	»	»	»	2.5	1.250
Carbonate de magnésie	2	51	»	7	»	»	2.260	6.900
Sulfate de soude	2	12	»	»	»	»	26	682
Vanadium	1	»	»	»	»	»	181	67.694
Totaux	2.875	88.189	2.779	3.338	1.003	32.609	»	179.128.537

(*) *Extrait de la* « Estadistica minera de España » pour l'année 1903.

2° PRODUCTION DES USINES.

SUBSTANCES	PRODUCTION		NOMBRE des usines en activité	MACHINES EN ACTIVITÉ				OUVRIERS			MATIÈRES ÉLABORÉES
	Poids	Valeur à pied d'œuvre		Hydrauliques		A vapeur		Hommes	Femmes	Enfants	
				Nombre	Force en chevaux	Nombre	Force en chevaux				
	tonnes	francs									tonnes
Fonte	302.657	24.588.712									
Fer	58.175	18.852.825	19	40	2.683	339	33.386	12.060	320	430	772.585
Acier	24.177	6.810.270									
Plomb	118.312	37.527.687	13	1	8	42	855	1.603	5	72	155.593
Plomb argentifère	56.687	23.022.585	20	»	»	22	451	1.361	»	113	155.580
Argent fin... (en kilogrammes)	112.978	14.454.033	2	4	52	»	»	40	»	»	116
Or.......... (idem)	8	37.797	1	4	34	»	»	12	»	1	3.681
Cuivre noir	20.842	32.260.930	9	»	»	30	1.587	3.027	»	276	1.660.092
Zinc en lingots	2.636	1.845.200	1	»	»	13	134	461	6	10	12.740
Zinc laminé	2.498	2.248.200									
Mercure	968	6.561.474	8	2	4	4	29	405	8	110	36.880
Sulfure jaune d'arsenic	22	13.350	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Soufre fondu	1.680	134.400	1	»	»	»	»	84	»	20	2.815
Ciment hydraulique	245.294	4.150.203	42	31	529	28	1.410	1.043	9	62	?
Agglomérés de houille	322.978	6.752.958	12	»	»	14	560	415	»	28	305.437
Coke	433.780	13.142.726	13	»	»	4	80	387	4	17	559.731
Asphalte	4.372	208.845	4	1	30	2	45	49	»	»	4.675
Totaux	»	192.612.195	145	83	3.340	498	38.537	20.947	352	1.139	»

BASES D'UNE THÉORIE MÉCANIQUE DE L'ÉLECTRICITÉ

Par M. SÉLIGMANN-LUI, Ingénieur en Chef des Mines.

I.

ÉLECTROSTATIQUE.

1. Rappel de quelques principes de mécanique. — Cherchant la théorie mécanique d'un phénomène physique, nous admettons, comme première hypothèse, que les lois physiques sont régies par les principes ordinaires de la mécanique. Il faudra donc nous interdire toute hypothèse contraire à la mécanique ordinaire, et même toute explication qui ne puisse se traduire dans le langage mécanique à l'aide de forces et de vitesses.

Nous supposerons les corps constitués par des points matériels sans dimensions, doués de masses, entre lesquels s'exercent des forces, dirigées suivant les lignes qui joignent les points deux à deux et ne dépendant que de la distance des points entre eux. Soit r la distance entre deux points; la force exercée entre eux est $\varphi'(r)$; elle a un potentiel $\varphi(r)$.

L'énergie potentielle d'un système est :

$$P = \Sigma\,[2\varphi(r)].$$

L'énergie cinétique Σmv^2 est, d'après le théorème de Clausius et Yvon Villarceau,

$$V = \Sigma\,[r\varphi'(r)].$$

L'énergie totale est :

$$U = \Sigma\,[2\varphi(r) + r\varphi'(r)].$$

Le principe de la conservation de l'énergie est la traduction du théorème des forces vives, qui s'écrit :

$$dU = o.$$

Nous nous appuierons sur un postulat précédemment posé pour interpréter le second principe de la thermodynamique (*Annales des Mines*, livraison d'août 1902 : *Note sur une interprétation mécanique des principes de la thermodynamique*).

Postulat. — Soit un système en mouvement permanent. Si l'état d'équilibre vient à cesser, par suite d'une modification infiniment petite, le système tendra à prendre un état d'équilibre nouveau. Ce déplacement se fera dans le sens des forces agissantes, qui produiront un travail positif, de sorte que l'énergie cinétique du système ira toujours en croissant.

Cette proposition étant admise, on en tire les conditions d'équilibre stable d'un système en mouvement permanent ; pour toute variation virtuelle du système, on doit avoir la relation :

$$\frac{dU}{dV} = C^{te}.$$

Le rapport $\frac{dU}{dV}$, constant dans toute l'étendue du système en équilibre stable, représente la température absolue T, à un coefficient constant près. On peut écrire

$$\frac{dU}{dV} = MT.$$

M est un coefficient positif, indépendant de la nature du corps. Au coefficient M près, V représente l'entropie.

Si l'état d'un système en mouvement permanent est défini par n paramètres $p_1, p_2, \ldots, p_n$, il y aura n conditions d'équilibre :

$$\frac{\frac{\partial U}{\partial p_1}}{\frac{\partial V}{\partial p_1}} = \frac{\frac{\partial U}{\partial p_2}}{\frac{\partial V}{\partial p_2}} = \cdots = \frac{\frac{\partial U}{\partial p_n}}{\frac{\partial V}{\partial p_n}} = \mathrm{MT}.$$

Si on se donne la température, ces n équations suffisent à déterminer la valeur des n paramètres et, par suite, l'état du système. Une loi physique quelconque, établie pour des corps à l'état de repos, est donc théoriquement réductible à ces équations de condition.

Parmi les forces qui maintiennent un système de corps en équilibre, considérons séparément les résistances opposées aux déplacements sensibles des corps. Soient X, Y, Z, les composantes d'une résistance appliquée au point x, y, z ; à un déplacement dx, dy, dz, correspond un travail $\mathrm{X}dx + \mathrm{Y}dy + \mathrm{Z}dz$, et une variation d'énergie potentielle $-2(\mathrm{X}dx + \mathrm{Y}dy + \mathrm{Z}dz)$.

En appelant $d\mathrm{P}_i$ les termes correspondant à toutes les autres forces, dans une variation $d\mathrm{P}$ de l'énergie potentielle, on aura

$$d\mathrm{P} = -\Sigma 2(\mathrm{X}dx + \mathrm{Y}dy + \mathrm{Z}dz) + d\mathrm{P}_i.$$

En introduisant cette expression dans la condition d'équilibre, il vient

$$d\mathrm{V} + d\mathrm{P}_i - \Sigma 2(\mathrm{X}dx + \mathrm{Y}dy + \mathrm{Z}dz) - \mathrm{MT}d\mathrm{V} = 0.$$

Dans le cas particulier où une variation virtuelle a lieu sans variation de l'énergie cinétique V, il reste :

$$\Sigma 2(\mathrm{X}dx + \mathrm{Y}dy + \mathrm{Z}dz) - d\mathrm{P}_i = 0.$$

Si l'on peut prendre, comme paramètres indépendants,

les coordonnées x, y, z, on aura

$$\Sigma\left[\left(X - \frac{1}{2}\frac{\partial P_i}{\partial x}\right)dx + \left(Y - \frac{1}{2}\frac{\partial P_i}{\partial y}\right)dy + \left(Z - \frac{1}{2}\frac{\partial P_i}{\partial z}\right)dz\right] = 0.$$

Les déplacements dx, dy, dz étant arbitraires, on en tire :

$$X - \frac{1}{2}\frac{\partial P_i}{\partial x} = 0;$$
$$Y - \frac{1}{2}\frac{\partial P_i}{\partial y} = 0;$$
$$Z - \frac{1}{2}\frac{\partial P_i}{\partial z} = 0 \text{ (*)}$$

Si les coordonnées x, y, z, de tous les points du système, ne sont pas indépendantes, on aura un système de corps solides, supposés de forme invariable ; l'équation d'équilibre $\Sigma 2(Xdx + Ydy + Zdz) - dP_i = 0$ doit être satisfaite pour chaque solide invariable dont le mouvement est indépendant.

Dans le cas particulier où dP_i est nul à l'intérieur de ce système, il reste la condition d'équilibre $\Sigma(Xdx + Ydy + Zdz) = 0$ appliquée à tout mouvement virtuel du solide invariable : c'est le principe du travail virtuel.

2. **Énergie électrique.** — Sans connaître la nature de

(*) Pour nous conformer aux notations habituelles en électricité, et représenter l'énergie électrique par les formules usitées, nous devrons prendre, pour définition de l'énergie, l'intégrale du travail $\int X dx$, et non le double de cette intégrale. Les formules précédentes deviendront :

$$X - \frac{\partial P}{\partial x} = 0;$$
$$Y - \frac{\partial P}{\partial y} = 0;$$
$$Z - \frac{\partial P}{\partial z} = 0.$$

Nous les appliquerons plus loin, sans nouvelle explication.

l'électricité, on sait mesurer une charge électrique en un point d'un conducteur. Suivant les données de l'expérience, nous considérerons une charge électrique comme une quantité susceptible d'un signe pouvant s'ajouter à d'autres charges; nous ne ferons provisoirement aucune hypothèse sur la nature de la quantité mesurée.

L'expérience des machines électriques nous apprend qu'un conducteur électrisé, tel qu'un fil de ligne, est une source d'énergie; cette énergie est dépensée quand le conducteur est revenu à l'état neutre. On peut, au moyen d'un moteur mécanique, produire de l'électricité dans une dynamo, charger un fil de ligne, et récupérer de l'énergie mécanique dans une autre dynamo. Le rendement de l'opération est très élevé; on admet qu'il pourrait se rapprocher, autant qu'on voudrait, de l'unité, en réduisant les résistances électriques et les frottements. Si le rendement est supposé égal à 1 dans l'ensemble des deux opérations (transformation de travail mécanique en énergie électrique, puis d'énergie électrique en travail mécanique), il doit être égal à 1 dans la dernière opération. Un système électrisé, en se déchargeant, peut transformer toute son énergie électrique en énergie potentielle. Or, nous avons admis comme postulat qu'en passant d'un état d'équilibre à un autre il est impossible de faire de l'énergie potentielle avec de l'énergie cinétique. Donc le surcroît d'énergie d'un système électrisé en repos, sur le même système à l'état neutre, est intégralement de l'énergie potentielle.

Ce résultat, étant fondé sur un rendement théorique, et jamais atteint, des machines électriques, ne peut pas avoir plus de certitude que cette donnée initiale. On pourrait le vérifier, par une expérience directe, en rapprochant et éloignant alternativement deux corps électrisés. On mesurerait le travail mécanique des forces appliquées aux deux conducteurs, dans les deux mouvements inverses,

au cours desquels la distribution électrique s'est modifiée. Si le travail mécanique fourni dans un mouvement est égal au travail restitué dans le mouvement inverse, le rendement total des deux opérations est 1. On en tirerait les mêmes conséquences que du rendement des dynamos. Cette expérience serait probablement très délicate, en raison des pertes d'électricité; il est douteux qu'elle donne des résultats plus précis que ceux des machines industrielles.

Une autre vérification résulte du fait que la distribution de l'électricité, dans un système de conducteurs, est indépendante de la température. Les équations de condition, qui déterminent l'état d'équilibre du système, paraissent indépendantes de T. Les termes en $\mathrm{MT}d\mathrm{V}$ doivent donc être nuls, c'est-à-dire qu'une variation virtuelle des charges électriques ne fait pas varier l'énergie cinétique.

3. **Potentiel.** — L'énergie électrique étant uniquement potentielle, les équations d'équilibre, données par la variation virtuelle des charges électriques, se réduisent à

$$d\mathrm{P} = 0$$

ou

$$\Sigma \frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{E}} d\mathrm{E} = 0,$$

E représentant la charge électrique en chaque point.

On admet comme fait expérimental que l'électricité se déplace librement dans un conducteur et que la quantité totale d'électricité, dans un conducteur entièrement isolé, est invariable, quels que soient les changements de forme du conducteur et de distribution de l'électricité. Il en résulte qu'une variation virtuelle des charges d'un conducteur ne peut être entièrement arbitraire; elle doit

satisfaire à la condition $\Sigma dE = 0$. Les deux équations

$$\Sigma \frac{\partial P}{\partial E} dE = 0, \qquad \Sigma dE = 0$$

exigent que $\frac{\partial P}{\partial E}$ soit constant dans toute l'étendue du conducteur. La condition d'équilibre électrique sera

$$\frac{\partial P}{\partial E} = C^{te}.$$

Cette constante est identique à celle qu'on définit sous le nom de potentiel, en prenant pour point de départ la loi de Coulomb. En effet, si l'on appelle H ce potentiel, $H dE$ représente la variation d'énergie d'un conducteur dont la charge totale varie de dE ; cette variation d'énergie est aussi égale à

$$\frac{\partial P}{\partial E} dE.$$

Quand on réunit par un fil deux conducteurs où $\frac{\partial P}{\partial E}$ a la même valeur, il ne se produit aucun déplacement d'électricité ; car la condition d'équilibre $\frac{\partial P}{\partial E} = H$ se trouve réalisée pour l'ensemble des deux corps. Mais, si $\frac{\partial P}{\partial E}$ a, dans les deux conducteurs, deux valeurs différentes H_1 et H_2 ($H_1 > H_2$), l'électricité quittera le corps 1 pour passer au corps 2 ; en effet, l'énergie potentielle perdue par l'un, pour une perte virtuelle d'électricité dE, est $H_1 dE$; l'énergie gagnée par l'autre est $H_2 dE$. Le système perdra donc $(H_1 - H_2)\, dE$, et cette énergie deviendra disponible pour une transformation en chaleur, qui donne un gain d'énergie cinétique $\frac{1}{MT}(H_1 - H_2)\, dE$. Cette variation virtuelle,

transformant de l'énergie potentielle en énergie cinétique, se produira nécessairement.

4. **Expression de l'énergie électrique.** — L'énergie d'un système passe par un minimum quand tous les conducteurs sont à l'état neutre. Le potentiel $\frac{\partial P}{\partial E}$ sera donc nul à l'état neutre, et, au voisinage de cet état, l'énergie électrique sera exprimée par $\frac{1}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial E^2} E^2$.

$\frac{\partial^2 P}{\partial E^2}$ est ici la valeur, pour $E = o$, d'une dérivée partielle, prise en faisant varier dans la même proportion toutes les charges d'un système.

L'expérience montre d'ailleurs que l'énergie électrique d'un système est proportionnelle au carré des charges, la distribution restant invariable.

Nous en concluons que les charges électriques usuelles constituent un état très voisin de l'état neutre, et que, dans les limites d'approximation données par l'expérience, l'énergie électrique est suffisamment représentée par $\frac{1}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial E^2} E^2$, sans qu'il soit utile d'écrire les termes en $\frac{\partial^3 P}{\partial E^3} E^3$ et les termes supérieurs. L'énergie électrique sera donc pratiquement la même pour une charge négative que pour une charge positive ; mais on doit admettre que des expériences plus précises pourraient révéler des différences entre les électricités de signe contraire ; et, en fait, on sait que leurs propriétés ne sont pas toujours identiques.

Si l'on admet que les forces exercées entre points matériels sont très rapidement décroissantes avec la distance, on se trouve conduit à écarter l'hypothèse de forces exercées à grande distance, comme les supposerait la loi de Coulomb ; ces forces à grande distance ne seraient

que des forces fictives, paramètres auxiliaires qui servent à représenter les phénomènes. Dans cette hypothèse, l'énergie électrique totale, $\frac{\partial^2 P}{\partial E^2} E^2$, ne peut être qu'une somme d'énergies élémentaires, dues au travail des forces exercées à petite distance sur tous les points du système.

Supposons qu'en un point donné l'état spécial, correspondant à l'électrisation des conducteurs, soit caractérisé par un paramètre σ, qui s'annule pour l'état neutre des conducteurs. L'accroissement d'énergie en chaque point, au voisinage du minimum, pourra être représenté par $A\sigma^2$. Le coefficient A renferme, en facteur, l'élément de volume, de surface ou de longueur auquel on rapportera l'accroissement d'énergie, et, en outre, une constante caractéristique du corps. L'énergie électrique du système sera représentée par $\Sigma\,(A\sigma^2)$.

5. **Hypothèse sur l'induction.** — Un conducteur, placé au voisinage d'un corps électrisé, prend, en ses divers points, des charges d'électricité induite, dont la somme est nulle ; une boule, rapprochée d'un conducteur chargé positivement, prend une charge négative sur la face voisine du conducteur, et une charge positive sur la face opposée ; entre les deux faces, il y a une zone neutre. Il n'y a aucun motif d'admettre l'induction à grande distance, si on écarte l'hypothèse des forces à grande distance ; on est donc conduit à supposer une induction successive, de proche en proche, dans le diélectrique. Une hypothèse assez simple, celle de Mossotti, consiste à considérer le diélectrique comme constitué par de petits conducteurs séparés par de faibles intervalles isolants. Chaque particule du diélectrique serait électrisée positivement sur une face, négativement sur l'autre, et le total des deux charges serait nul. Deux particules voisines auraient, sur leurs deux faces opposées, des charges égales

et de signe contraire ; nous admettrons qu'il n'en peut être autrement, pas plus dans les conducteurs que dans les diélectriques. Dans cette hypothèse, le paramètre σ, que nous avons supposé définir l'état électrique en un point, prendra la signification d'une charge électrique, rapportée à l'unité de surface de la particule ; ou mieux (pour éviter des difficultés de calcul), d'une densité électrique moyenne, rapportée au plan de la zone neutre. Pour un élément de volume $d\tau$, l'énergie électrique sera $K\sigma^2 d\tau$, et l'énergie totale du système sera $\int K\sigma^2 d\tau$, l'intégrale étant étendue à tout l'espace, diélectrique et conducteurs.

Mais, dans les conducteurs, on admet que l'électricité peut passer librement d'une particule à la voisine. Si donc deux particules voisines ont, sur leurs faces opposées, des charges q et $-q$, une variation virtuelle peut faire passer toute l'électricité q sur la face opposée, et les deux faces n'auront plus aucune charge. Dans l'expression de l'énergie potentielle du système, les charges q et $-q$ donnaient deux termes $2K\sigma^2\omega$ (en appelant ω la surface de la particule, et σ la densité $\frac{q}{\omega}$). Après la variation virtuelle, ces deux termes ont disparu ; l'énergie potentielle a donc diminué ; la variation virtuelle, laissant de l'énergie disponible pour une transformation en chaleur, a produit un état plus stable que l'état antérieur. Il ne peut donc subsister, à l'état stable, aucune charge électrique à l'intérieur d'un corps conducteur. Il suffira d'étendre l'intégrale $\int K\sigma^2 d\tau$ aux diélectriques et à la surface de séparation des conducteurs et des diélectriques. La couche superficielle de conducteur intéressée étant très mince par rapport à l'épaisseur du diélectrique, le coefficient K est une constante du diélectrique seul.

6. **Distribution de l'électricité.** — Soit un système électrisé ; appelons surfaces de niveau des surfaces parallèles, en chaque point, à la zone neutre de la particule située en ce point ; figurons sur ces surfaces de niveau la densité électrique σ en chaque point. Nous avons défini cette densité par la charge moyenne dans le plan de la zone neutre ; elle est donc nulle dans tout plan perpendiculaire aux surfaces de niveau. D'après les hypothèses précédentes sur l'induction successive à travers le diélectrique, il sera toujours possible de découper le diélectrique en tubes, de section variable, traversant les surfaces de niveau, et enfermant une même charge électrique sur toutes les surfaces traversées, tandis qu'il n'existe aucune charge sur la surface de ces tubes. Nous les appellerons tubes d'induction, et la ligne d'induction sera en chaque point la direction d'un tube d'induction infiniment petit. Puisqu'il n'y a aucune charge sur ces tubes d'induction, les lignes d'induction sont normales aux surfaces de niveau.

Un cylindre élémentaire, compris entre un tube d'induction et deux surfaces de niveau, aura pour volume ωdl, en appelant ω la surface découpée par le tube d'induction sur la surface de niveau, dl la longueur de la ligne d'induction entre les deux surfaces. L'énergie électrique, pour cet élément de volume, est $K\sigma^2\omega dl$.

$\sigma\omega$, charge électrique enfermée dans le tube d'induction, est constant tout le long de ce tube ; soit q sa valeur. L'énergie de l'élément de volume peut s'écrire $K \frac{q^2}{\omega} dl$.

Considérons (*fig.* 1) deux tubes d'induction, A et B, tracés entre deux conducteurs 1 et 2, et supposons une variation virtuelle qui fasse passer un supplément de charge ε du point A_1 au point B_1, et en même temps $-\varepsilon$ du point A_2 au point B_2. La variation de charge ε s'étendra à toute la longueur des deux tubes d'induction. Dans

chaque élément de volume, l'énergie variera de

$$2q\varepsilon \frac{\mathrm{K}dl}{\omega} = 2\mathrm{K}\varepsilon\sigma dl.$$

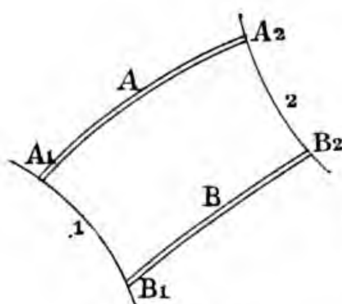


Fig. 1.

Pour le tube d'induction A tout entier, la variation d'énergie sera

$$2\mathrm{K}\varepsilon \int_{\mathrm{A}} \sigma dl,$$

intégrale étendue à toute la longueur du tube A entre les deux conducteurs. En même temps la variation dans le tube B sera

$$-2\mathrm{K}\varepsilon \int_{\mathrm{B}} \sigma dl.$$

Pour que l'état électrique considéré soit stable, il faut que cette variation virtuelle de l'énergie potentielle soit nulle, c'est-à-dire que les deux intégrales $\int_{\mathrm{A}}$ et $\int_{\mathrm{B}}$ soient égales. On aura donc, tout le long d'une ligne d'induction quelconque,

$$\int \sigma dl = \mathrm{C^{te}}.$$

Cette intégrale ayant une valeur bien déterminée, nous pouvons écrire qu'elle est égale à la différence de potentiel entre les deux conducteurs, multipliée par un coefficient convenablement choisi :

$$\int_1^2 \sigma dl = \mu (\mathrm{H}_2 - \mathrm{H}_1).$$

Dès lors il existe une fonction H des coordonnées x, y, z, définie par les conditions suivantes :

1° La dérivée $\frac{dH}{ds}$ prise le long d'une surface de niveau est nulle ;

2° $\frac{dH}{dl}$ est, en chaque point, égal à $\frac{\sigma}{\mu}$;

3° H prend les valeurs H_1 et H_2 à la surface des conducteurs 1 et 2. Cette dernière condition est compatible avec la précédente, puisque

$$\int_1^2 \frac{dH}{dl}\, dl = H_2 - H_1 = \int_1^2 \frac{\sigma}{\mu}\, dl.$$

Appelons $\frac{dH}{dn}$ la dérivée de H prise par rapport à la normale à une surface fermée quelconque, étant convenu que dn est positif quand la normale est dirigée vers l'intérieur de la surface fermée. Si cette surface est un petit cylindre compris entre deux surfaces de niveau et un tube d'induction, $\frac{dH}{dn}$ est nul sur le tube d'induction ; sur les surfaces de niveau, il prend les valeurs $\frac{dH}{dl}$ pour une des bases, et $-\frac{dH}{dl}$ pour l'autre. $\frac{dH}{dl}\, d\omega$ ayant la même valeur pour les deux bases, $\frac{dH}{dn}\, d\omega$ aura deux valeurs égales et de signe contraire. Pour le cylindre entier, $\int \frac{dH}{dn}\, d\omega$ sera nul. Cette intégrale sera donc nulle pour une surface fermée quelconque, tracée dans le diélectrique, qu'on peut toujours remplacer, pour l'intégration, par une somme d'éléments cylindriques. La relation $\int \frac{aH}{dn}\, d\omega = 0$

peut se mettre sous la forme

$$\frac{d^2H}{dx^2} + \frac{d^2H}{dy^2} + \frac{d^2H}{dz^2} = 0.$$

C'est l'équation de Laplace, et l'on sait qu'elle ne peut être satisfaite que d'une seule manière ; elle exige que l'électricité soit distribuée sur les conducteurs suivant la loi de Coulomb.

On arriverait au même résultat, sans considérer les surfaces de niveau et les tubes d'induction, au moyen de la méthode appliquée par Maxwell (t. I, chap. IV, § 100) à des hypothèses différentes.

D'après la conception que nous nous sommes faite de l'induction, la valeur de la densité électrique σ est bien déterminée en chaque point du diélectrique ; elle est rapportée à un plan également bien déterminé, celui de la zone neutre. On peut donc représenter σ par un vecteur, dont les composantes sont u, v, w.

On admet que, dans le diélectrique, le total de la charge est nul pour une particule. Elle sera donc également nulle pour une surface fermée quelconque, assujettie uniquement à envelopper un nombre entier de particules. Soit, dans cette surface, un élément $d\omega$, faisant l'angle η avec le plan de la charge. Si on substitue à cet élément ses projections sur trois plans rectangulaires, dont l'un sera le plan de la zone neutre, le total des charges reste toujours nul sur la surface fermée. La projection de $d\omega$ sur le plan de la zone neutre est $d\omega \cos \eta$, et la charge correspondante $\sigma d\omega \cos \eta$. Sur les deux plans rectangulaires, la charge est nulle. Nous écrirons donc

$$\int \sigma \cos \eta d\omega = 0,$$

l'intégrale étant prise pour toute une surface fermée.

Si l, m, n sont en chaque point les cosinus directeurs de la surface, la relation précédente deviendra

$$\int_s (lu + mv + nw)\, d\omega = 0$$

ou, en remplaçant l'intégrale de surface par une intégrale de volume prise pour tout l'espace compris dans cette surface,

$$\int_v \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz}\right) dxdydz = 0.$$

Cette condition devant être satisfaite pour une surface quelconque, on aura en chaque point

$$\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = 0.$$

Dans l'intérieur des conducteurs, u, v, w sont nuls. A la surface des conducteurs, la charge a pour expression

$$E = \int (lu + mv + nw)\, d\omega.$$

L'énergie potentielle du système électrisé a pour expression

$$P = \int (u^2 + v^2 + w^2)\, d\tau,$$

intégrale étendue à tous les éléments de volume $d\tau$ du diélectrique.

Le problème de l'équilibre stable consiste à trouver, pour tout l'espace, les valeurs u, v, w qui rendent P minimum, E étant donné pour chaque conducteur.

Nous allons démontrer que le minimum correspond au cas où u, v, w sont les dérivées partielles d'une même fonction $\psi(x, y, z)$.

Nous savons que cette fonction ψ existe ; et, comme ses dérivées sont nulles dans l'intérieur des conducteurs, elle a une valeur constante pour tout le conducteur.

Posons

$$u = \frac{d\psi}{dx} + f;$$
$$v = \frac{d\psi}{dy} + g;$$
$$w = \frac{d\psi}{dz} + h.$$

D'où

$$\int (u^2 + v^2 + w^2)\, d\tau = \int \left[\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2\right] d\tau$$
$$+ \int (f^2 + g^2 + h^2)\, d\tau + 2\int \left(f\frac{d\psi}{dx} + g\,\frac{d\psi}{dy} + h\,\frac{d\psi}{dz}\right) d\tau.$$

La dernière intégrale peut se transformer ainsi

$$\int dydz \int_1^2 f\,\frac{d\psi}{dx}\, dx = \int dydz\, (f\psi)_1^2 - \iint \psi\,\frac{df}{dx}\, dxdydz.$$

Les valeurs $(f\psi)_1^2$ se rapportent aux surfaces des conducteurs ; ψ, étant constant sur ces surfaces, peut être extrait du signe $\int$ et le premier terme devient

$$\psi \int fdydz + gdxdz + hdydx$$
$$= \psi \left[\int (udydz + vdxdz + wdydx)\right.$$
$$\left. - \int \left(\frac{d\psi}{dx}\, dydz + \frac{d\psi}{dy}\, dxdz + \frac{d\psi}{dz}\, dydx\right)\right].$$

Ces deux dernières intégrales, étendues à la surface entière d'un conducteur, sont toutes deux égales à la charge E de ce conducteur, et leur différence est nulle.

Quant à l'intégrale de volume

$$\iiint \psi\left(\frac{df}{dx}+\frac{dg}{dy}+\frac{dh}{dz}\right) dxdydz,$$

elle est égale à

$$\iiint \psi\left(\frac{du}{dx}+\frac{dv}{dy}+\frac{dw}{dz}\right) dxdydz - \iiint \psi\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{d^2\psi}{dy^2}+\frac{d^2\psi}{dz^2}\right) dxdydz;$$

elle est donc nulle. Il reste

$$\int (u^2+v^2+w^2)\,d\tau = \int\left[\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2+\left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2+\left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2\right] d\tau$$
$$+\int (f^2+g^2+h^2)\,d\tau.$$

L'énergie est donc minima quand f, g, h s'annulent.

7. **Loi de Coulomb.** — La loi de Coulomb est donc une représentation géométrique de l'état d'équilibre. Les forces fictives qui entrent dans l'énoncé de cette loi ne représentent plus rien dès que l'équilibre est troublé. La preuve qu'il ne se produit aucune induction réelle à grande distance se trouve dans les expériences de télégraphie sans fil.

On sait que les récepteurs enfermés dans une boîte métallique hermétiquement close échappent entièrement à l'influence électrique. A l'état statique, l'influence est également nulle en tout point enfermé dans un conducteur creux, sans charge intérieure. Ce dernier résultat est prévu par la loi de Coulomb, mais à la condition que la loi de Coulomb régisse aussi la distribution électrique sur tous les corps voisins ; suivant la théorie, chaque point électrisé exerce bien une induction à l'intérieur du conducteur creux, mais la résultante des forces d'induction

est nulle. Dès lors, si l'équilibre est troublé, si la distribution électrique des conducteurs voisins cesse un instant de suivre la loi de Coulomb, il n'y a plus aucune raison pour que les forces d'induction s'annulent à l'intérieur du conducteur creux, et un effet d'induction devra se produire à l'instant où la perturbation commence. Puisqu'il ne se produit pas, c'est qu'il n'y a pas d'induction à distance.

On pourrait objecter à ce raisonnement que la perturbation électrique consiste simplement en une succession rapide d'états d'équilibre, tous régis par la loi de Coulomb : la distribution statique s'établirait instantanément. Il n'y aurait donc jamais d'action exercée dans l'intérieur d'un conducteur, pas plus par une charge en mouvement que par une charge immobile. Mais cette explication exige que l'induction se produise instantanément à toute distance. Il serait donc impossible d'établir, par induction, une différence de potentiel entre deux conducteurs réunis par un fil métallique de longueur quelconque. Or ce résultat a été obtenu (Blondlot, Congrès de physique de 1900, *Rapport sur la vitesse de propagation des ondulations électromagnétiques*) ; un courant a été envoyé dans un fil de 1.000 mètres en établissant par induction une différence de potentiel entre des conducteurs placés aux deux extrémités du fil.

Il faut donc écarter l'idée de l'induction à grande distance. Dès lors la démonstration habituelle de la loi de Coulomb manque de base. On s'appuie sur le fait expérimental qu'il n'existe pas d'électricité à l'intérieur d'un conducteur creux. Prenant un conducteur sphérique, chargé à la surface d'une couche uniforme d'électricité, on calcule l'action de cette charge sur un point intérieur, en composant les actions élémentaires exercées, suivant une fonction de la distance, par chaque point électrisé ; on démontre qu'il n'existe qu'une seule fonction pour

laquelle l'action résultante s'annule en tous les points intérieurs, et que cette fonction est l'inverse du carré. Cette démonstration est rigoureuse, si l'on tient pour certain que chaque point électrisé agit suivant une fonction de la distance ; or, c'est précisément ce qu'il faudrait prouver, et ce que nous ne pouvons plus admettre.

La loi de Coulomb n'est donc réellement vérifiée que par les expériences directes d'attraction et de charges, qui n'ont plus, croyons-nous, été répétées depuis Coulomb. Les expériences présentent des différences de 5, 10, 20 p. 100 avec les valeurs calculées ; si l'on pouvait leur attribuer la précision des expériences modernes, elles démontreraient l'inexactitude de la loi. Mais ces expériences, très difficiles, ont sans doute prêté à bien des erreurs. Ce qui fait leur réelle valeur, c'est la grande diversité des conditions d'expérience. La loi de Coulomb se traduit par les résultats les plus compliqués, même pour des conducteurs de formes géométriques simples ; on est bien vite arrêté par les difficultés de calcul. Or, dans les circonstances les plus variables, l'expérience a toujours suivi approximativement la théorie. On peut donc tenir la loi de Coulomb pour vraie, au moins comme première approximation. Pour la démontrer, il nous a fallu admettre des hypothèses de simplification ; il est probable qu'elle n'est pas rigoureusement exacte.

8. **Force électrique.** — Un corps électrisé est soumis à des attractions et des répulsions, c'est-à-dire qu'il ne peut se maintenir en équilibre que moyennant des résistances extérieures égales et contraires à ces attractions ou répulsions.

Pour calculer, en chaque point, ces résistances extérieures, maintenant le système en équilibre, il suffit d'appliquer la formule générale relative au mouvement virtuel dans un système où l'énergie cinétique reste

invariable :

$$X - \frac{dP_i}{dx} = 0, \qquad Y - \frac{\partial P_i}{dy} = 0, \qquad Z - \frac{dP_i}{dz} = 0.$$

Il faut supposer que les conducteurs n'ont aucune cohésion, et que chaque particule n'est maintenue en place que par la résistance X, Y, Z.

Il ne peut s'exercer aucune force à l'intérieur d'un conducteur, puisque le déplacement relatif de deux particules conductrices ne change pas la distribution de l'électricité, et par suite ne modifie pas l'énergie P.

De même aucune force ne s'exerce à l'intérieur du diélectrique, s'il est homogène ; si nous ne considérons que ce cas, toutes les forces s'exerceront à la surface de séparation des conducteurs et du diélectrique.

Calculons la variation de l'énergie quand un point de la surface d'un conducteur, de coordonnées x, y, z, prend un déplacement δx, δy, δz. Ce déplacement produira, outre la déformation du conducteur, une modification des charges distribuées sur la particule mobile et sur tout le reste des conducteurs. Nous pouvons envisager successivement la modification des charges, puis le déplacement du point matériel, entraînant sa charge ; la variation totale de l'énergie sera la somme des deux variations partielles résultant de chaque opération. Mais la modification des charges, sans déformation du corps, ne donne qu'une variation nulle de l'énergie, puisque l'état initial était un minimum. Il suffira donc de calculer la variation de l'énergie comme si tous les points du conducteur, fixes ou mobiles, conservaient une charge invariable.

La différentielle de l'énergie sera donc

$$\frac{\partial P_i}{\partial x}\,dx + \frac{\partial P_i}{\partial y}\,dy + \frac{\partial P_i}{\partial z}\,dz,$$

les dérivées partielles étant prises en ne faisant varier

que la coordonnée x, y ou z, et maintenant invariables les charges en chaque point du système, fixe ou mobile.

Pour calculer les forces $X = \frac{dP_i}{dx}$, $Y = \frac{\partial P_i}{dy}$, $Z = \frac{dP_i}{dz}$, il sera commode de mettre l'expression P sous la forme $P = \lambda\Sigma \frac{ee'}{r}$, qui est une conséquence de la loi de Coulomb :

$$\frac{\partial P_i}{\partial x} = -\lambda\Sigma \frac{ee'}{r^2} \cdot \frac{\partial r}{\partial x}.$$

Mais on a aussi $P = \frac{1}{2} \Sigma e H$, H étant le potentiel, en chaque point de charge e ; car $edH = Hde$, et l'on a bien $dP = \Sigma H de$. Il en résulte que, pour chaque point,

$$H = \lambda\Sigma \frac{e}{r}.$$

$$\frac{dH}{dx} = -\lambda\Sigma \frac{e}{r^2} \frac{dr}{dx},$$

$$\frac{\partial P_i}{\partial x} = e \frac{\partial H}{\partial x}.$$

La pression, à la surface d'un conducteur, sera $\sigma \frac{dH}{dn}$.

Le coefficient λ est arbitraire, puisqu'on n'a pas encore fait choix d'une unité d'électricité. Convenons de prendre, pour la fonction H, celle qui satisfera à l'équation de Poisson

$$\frac{d^2H}{dx^2} + \frac{d^2H}{dy^2} + \frac{d^2H}{dz^2} = 4\pi e,$$

c'est-à-dire que

$$\frac{dH}{dn} = 4\pi\sigma.$$

La pression électrique sera égale à $4\pi\sigma^2$.

Le coefficient K est déterminé par la condition de

donner, pour l'énergie d'un tube d'induction, $\sigma d\omega \int K\sigma dl$, la valeur $\frac{1}{2}(H_1 - H_2)\,\sigma d\omega = \sigma d\omega \int \frac{1}{2}\frac{dH}{dl}\,dl$.

On aura donc

$$K\sigma = \frac{1}{2}\frac{dH}{dl} = 2\pi\sigma.$$

L'énergie totale du système a pour expression

$$2\pi\Sigma\sigma^2 d\tau = \frac{1}{8\pi}\sum\left(\frac{dH}{dn}\right)^2 d\tau.$$

9. **Diélectrique non homogène.** — Si on cesse de considérer un diélectrique homogène, il faudra revenir à la formule $\Sigma K\sigma^2 d\tau$, en donnant à K des valeurs différentes selon les points de l'espace. Dès lors un déplacement du diélectrique peut faire varier l'énergie, et il y aura des forces appliquées à la surface de séparation de deux diélectriques de nature différente (attraction des corps légers).

Dans ce cas, la distribution électrique sur les conducteurs n'est plus représentée par la loi de Coulomb.

L'absence d'électricité dans le diélectrique s'exprime toujours par la condition

$$\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = 0.$$

Mais l'intégrale de l'énergie, qu'il s'agit de rendre minima, devient

$$\int K(u^2 + v^2 + w^2)\,dxdydz,$$

avec K variable. u, v, w ne sont plus les dérivées d'une même fonction ψ.

Pour chercher la nouvelle distribution stable, considé-

rons un tube d'induction ; comme dans le cas du diélectrique homogène, on aura, tout le long de ce tube, $\sigma\omega =$ constante.

L'énergie, dans l'intérieur du tube, sera représentée par

$$\int_1^2 K\sigma^2\omega dn$$

et l'on aura encore, comme condition d'équilibre,

$$\int_1^2 K\sigma dn = C^{te} = \mu(H_2 - H_1).$$

Il existera une fonction H, prenant les valeurs H_1 et H_2 sur les conducteurs, et dont la dérivée $\frac{dH}{dn}$, prise normalement aux surfaces de niveau, sera égale à $\frac{K}{\mu}\sigma$. L'intégrale $\int \sigma \cos \eta d\omega$ étant nulle, le long d'une surface fermée, on aura $\int \frac{\mu}{K}\frac{dH}{dn}d\omega = 0$, et l'équation de Laplace devra être ainsi modifiée :

$$\frac{d^2H}{dx^2} + \frac{d^2H}{dy^2} + \frac{d^2H}{dz^2} - \frac{1}{K}\left(\frac{dH}{dx}\frac{dK}{dx} + \frac{dH}{dy}\frac{dK}{dy} + \frac{dH}{dz}\frac{dK}{dz}\right) = 0.$$

Dans une zone où le diélectrique est homogène, l'équation de Laplace redeviendra applicable ; s'il y a plusieurs diélectriques distribués en zones homogènes, elle ne cessera d'être vraie qu'aux surfaces de séparation. On peut, dans ce cas, comme le montre Maxwell (1[re] partie, chap. II, 83 *bis*), représenter la variation brusque de $\frac{dH}{dn}$, à la séparation des diélectriques, au moyen d'une couche électrique fictive, dont la densité σ est donnée par la

relation

$$\left(\frac{d\mathrm{H}}{dn}\right)_1 + \left(\frac{\partial\mathrm{H}}{dn}\right)_2 + 4\pi\sigma = 0.$$

En tenant compte de cette charge fictive, l'équation de Poisson redevient applicable à tout le système, au coefficient K près.

Pour retrouver exactement l'équation de Poisson, sans y introduire des coefficients K_1, K_2, ..., différents pour chaque zone du diélectrique, il faudra remplacer la charge effective σ par une charge virtuelle $K\sigma$. Avec cette correction et celle des charges fictives à la surface de séparation des diélectriques, l'équation de Poisson devient applicable à tout le système ; et, par suite, les charges virtuelles des conducteurs et les charges fictives entre deux diélectriques forment un système qui satisfait à la loi de Coulomb.

II.

NATURE DE L'ÉLECTRICITÉ.

10. **Recherche de la fonction électricité.** — Récapitulons les propriétés fondamentales de l'électricité, qui ont été constatées par l'expérience, ou que nous avons admises par hypothèse.

Une charge d'électricité est une quantité susceptible d'un signe.

Dans un système soustrait à toute action extérieure, la somme algébrique des charges est invariable.

Il y a des corps conducteurs, où l'électricité se déplace librement, et des diélectriques, qui s'opposent au transport de l'électricité.

Si une particule est électrisée sur une face, la face contiguë de la particule voisine porte une charge électrique égale et contraire.

L'énergie électrique est uniquement potentielle; c'est une somme d'énergies potentielles, relatives aux particules du système électrisé.

L'énergie électrique d'un système est une quantité voisine de son minimum, qui est atteint quand la charge est nulle; il en est de même des charges élémentaires des particules.

Ces propriétés permettent-elles de déterminer la nature de l'électricité?

Tout d'abord il nous faut restreindre nos recherches à une explication purement mécanique, que nous nous sommes imposée d'avance, jusqu'à impossibilité bien constatée. Dans cet ordre d'idées, nous ne connaissons que des points matériels, leurs masses, leurs vitesses, les forces qui leur sont appliquées. Cela nous laisse le choix entre deux hypothèses :

1° L'électricité est un fluide, formé de points matériels doués de masse;

2° L'électricité est une fonction des divers paramètres relatifs à la matière.

Nous ne parlons pas ici d'éther; car, s'il existe un milieu spécial, siège des phénomènes électriques et lumineux, nous n'y voyons que des points matériels; nous pouvons être conduits, pour représenter les faits expérimentaux, à distinguer, dans la matière, des points matériels différant les uns des autres par leur masse et leur action sur les points voisins; mais ils ne constitueront jamais qu'une matière plus ou moins complexe.

L'hypothèse du fluide semble contredite par l'expérience; si le fluide électrique existe, sa masse est si faible qu'elle n'est pas appréciable à la balance. D'autre part, la théorie des deux fluides, positif et négatif, dont la réunion annule tous les effets, conduit à des difficultés inextricables. Celle d'un fluide unique, ayant une densité normale correspondant à l'état neutre, n'est pas

plus aisée à suivre, pour rendre compte de l'expérience.

Nous sommes donc conduits à considérer l'électricité comme une fonction des paramètres qui définissent l'état de la matière. Cette matière n'étant supposée constituée que par des points matériels en mouvement, tout est connu quand on se donne les masses des points matériels, les forces exercées entre points matériels, les coordonnées de chaque point, et les dérivées successives, prises par rapport au temps, de ces forces et de ces coordonnées. Une partie de ces paramètres peuvent être déduits des autres. Indépendants ou non, ce sont les seuls qui puissent entrer dans la fonction électricité.

Tous ces paramètres ne se trouvent pas réunis dans un seul terme, car nous avons écarté l'hypothèse des actions à grande distance, et nous admettons que l'électricité est un phénomène élémentaire, localisé dans les particules des corps. La fonction électricité devra se composer de la somme d'un grand nombre de termes, dont chacun ne renferme que les paramètres relatifs à une particule, c'est-à-dire les coordonnées d'un nombre restreint de points matériels, avec les forces exercées entre ces points et les points voisins.

Pour chercher la forme de cette fonction, nous nous appuierons sur le principe de la conservation de l'électricité. L'électricité passe d'un conducteur à un autre conducteur au contact; ce que gagne l'un, l'autre le perd. En appelant E_a et E_b la valeur de la fonction électricité pour deux corps a et b, la somme $E_a + E_b$ est constante, si on suppose le système des deux corps entièrement soustrait à l'action de tout autre. A l'état d'équilibre stable, la somme $E_a + E_b$ ne dépend peut-être pas des paramètres de contact des deux corps; mais les variations de E_a et de E_b pendant l'échange d'électricité en dépendent sûrement. Nous allons chercher une fonction où entrent les paramètres de contact, sans prévoir à

l'avance si nous tomberons sur $E_a + E_b$ ou sur sa dérivée par rapport au temps. Pour la commodité du langage, nous continuerons à l'appeler $E_a + E_b$.

E_a peut renfermer deux sortes de termes :

1° Les termes formés exclusivement avec les paramètres de contact, forces réciproques exercées entre les deux corps (ou leurs composantes suivant les axes de coordonnées), distances des points matériels des deux corps (ou projections de ces distances);

2° Les termes qui renferment les paramètres particuliers au corps a, qu'ils soient seuls ou associés aux paramètres de contact; soit f_a la somme de ces derniers termes.

La somme $E_a + E_b$ étant constante, la somme $f_a + f_b$ est fonction des termes $E_a + E_b - (f_a + f_b)$, c'est-à-dire des paramètres de contact; en dernière analyse, elle est fonction des différences de coordonnées $(x_a - x_b)$, $(y_a - y_b)$, ou de leurs dérivées.

En désignant par a_1, a_2, ..., a_p, ..., a_q, les points du corps a pouvant exercer une action sur les points b_1, b_2, ..., b_k, ..., b_l du corps b, on aura :

$$\begin{aligned} f_a\Big[x_{a_1}, \frac{dx_{a_1}}{dt}, \ldots, x_{a_p}, \frac{dx_{a_p}}{dt}, \ldots, (x_{a_1} - x_{b_1}), \\ \frac{d(x_{a_1} - x_{b_1})}{dt}, \ldots, (x_{a_p} - x_{b_k}), \frac{d(x_{a_p} - x_{b_k})}{dt}, \ldots\Big] \\ + f_b\Big[x_{b_1}, \frac{dx_{b_1}}{dt}, \ldots, x_{b_k}, \frac{dx_{b_k}}{dt}, \ldots, (x_{a_p} - x_{b_k}), \frac{d(x_{a_p} - x_{b_k})}{dt}\Big] \\ = \psi\Big[(x_{a_1} - x_{b_1}), \frac{d(x_{a_1} - x_{b_1})}{dt}, \ldots, (x_{a_p} - x_{b_k}), \frac{d(x_{a_p} - x_{b_k})}{dt}\Big]. \end{aligned}$$

D'où nous tirons :

$$\frac{d}{dx_{a_p}}(f_a + f_b) = \frac{\partial\psi}{\partial(x_{a_p} - x_{b_1})} + \cdots + \frac{\partial\psi}{\partial(x_{a_p} - x_{b_k})} + \cdots + \frac{\partial\psi}{\partial x_{a_p} - x_{b_1})}$$

$$\frac{d}{dx_{b_k}}(f_a + f_b) = -\frac{\partial\psi}{\partial(x_{a_1} - x_{b_k})} - \cdots - \frac{\partial\psi}{\partial(x_{a_p} - x_{b_k})} - \cdots - \frac{\partial\psi}{\partial(x_{a_q} - x_{b_k})}$$

$$\Sigma\left[\left(\frac{d}{dx_{a_p}} + \frac{d}{dx_{b_k}}\right)(f_a + f_b)\right] = 0.$$

Si les fonctions f_a, f_b, renferment les forces intérieures des corps a ou b associées dans un même terme avec les coordonnées x_a ou x_b, elles doivent renfermer aussi les forces de contact. Car l'invariabilité de $E_a + E_b$ est l'expression d'un fait physique; la fonction que nous cherchons ne peut être formée arbitrairement, au moyen de quantités purement mathématiques. Or, ce qui agit sur un point matériel, c'est la résultante de toutes les forces, tant intérieures qu'extérieures; si donc la fonction f renferme, avec les coordonnées x_a d'un point du contact, les forces appliquées à ce point provenant du corps a, elle doit renfermer également les forces provenant du corps b.

Si la fonction f se réduisait à une fonction des coordonnées x_a et de leurs dérivées $\frac{dx_a}{dt}$, les coordonnées relatives à un point matériel devraient figurer seules dans chaque terme, car toute liaison entre deux points voisins est due aux forces. On aura donc une somme de termes en $\mu_a(x_{a_p})$, $\mu_b(x_{b_k})$ et l'on devrait avoir $\frac{\partial \mu_a}{\partial x_{a_p}} + \frac{\partial \mu_b}{\partial x_{b_k}} = 0$.

$\frac{\partial \mu_a}{\partial x_{a_p}}$, ne renfermant pas x_{b_k}, ne peut pas se compenser avec $\frac{\partial \mu_b}{\partial x_{b_k}}$, si les deux dérivées ne sont pas constantes; μ_a se réduirait à un terme linéaire en x_a $\left(\text{et de même en } \frac{\partial x_a}{dt}\right)$, et le terme correspondant en x_b devrait être de signe contraire. Il est manifeste que cette solution ne peut convenir au problème.

Il y aura donc, dans f_a, des termes renfermant à la fois les coordonnées et les forces, par conséquent où les coordonnées x_{a_p} d'un point de contact seront associées aux composantes (X, Y, Z) des forces de contact des deux corps.

Nous pouvons toujours supposer que les différences de

coordonnées $(x_{a_p} - x_{b_k})$ n'y figurent pas explicitement, puisqu'on peut les exprimer en fonction des composantes (X, Y, Z); f_a ne renferme donc que les coordonnées x_{a_p}, y_{a_p}, z_{a_p}, et les composantes X, Y, Z, ou les dérivées par rapport au temps de ces coordonnées et de ces composantes.

Soit $\underset{a_p\,b_k}{X}$ une composante de force exercée entre les points a_p du corps a et b_k du corps b. Considérons spécialement les termes de f_a, qui renferment à la fois une coordonnée x_{a_p} (ou y_{a_p}, z_{a_p}), et une composante de forces $\underset{a_p\,b_k}{X}$. Entre x_{a_p} et $\underset{a_p\,b_k}{X}$, il ne peut exister de relation qu'en raison de l'action exercée sur le point a_p par la force résultante appliquée à ce point. Cette résultante a pour projection : $\underset{a_p\,b_1}{X} + \underset{a_p\,b_2}{X} \ldots + \underset{a_p\,b_k}{X} + \ldots + \underset{a_p\,b_l}{X}$ si les points b_1, b_2, ..., b_k, ..., b_l du corps b agissent sur le point a_p (*fig.* 2). Les composantes $\underset{a_p\,b_1}{X}$, ..., $\underset{a_p\,b_k}{X}$, ..., $\underset{a_p\,b_l}{X}$, figurent donc par leur somme, dans la fonction f_a, avec la coordonnée x_{a_p}, si une seule composante $\underset{a_p\,b_k}{X}$ se trouve réunie à x_{a_p} dans un même terme.

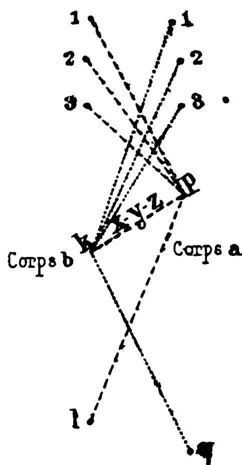


FIG. 2.

Soit $\lambda_a (x_{a_p}, \underset{a_p\,b_1}{X}, \ldots, \underset{a_p\,b_k}{X}, \ldots, \underset{a_p\,b_l}{X})$, l'ensemble des termes où la coordonnée x_{a_p} se trouve associée aux composantes X des forces exercées sur le point a_p par le corps b.

Dans la fonction f_b, les mêmes composantes $\underset{a_p\,b_k}{X}$ doivent se retrouver; si on considère un terme où $\underset{a_p\,b_k}{X}$ se trouve

réuni à la coordonnée x_{b_k}, on trouvera, comme pour f_a, x_{b_k} réuni aux autres composantes de la force appliquée au point b_k. Mais, cette fois, ce sont les composantes $\underset{a_1 b_k}{X}$, $\underset{a_2 b_k}{X}$, ..., $\underset{a_p b_k}{X}$, ..., $\underset{a_q b_k}{X}$, qui figurent par leur somme dans les mêmes termes que x_{b_k}. Soit $\lambda_b(x_{b_k}, \underset{a_1 b_k}{X}, \ldots, \underset{a_p b_k}{X}, \ldots, \underset{a_q b_k}{X})$ l'ensemble des termes de f_b où la coordonnée x_{b_k} est associée aux composantes X.

Dans la somme $\left(\frac{d}{dx_{a_p}} + \frac{d}{dx_{b_k}}\right)(f_a + f_b)$, les fonctions λ donneront des termes

$$\frac{\partial \lambda_a}{\partial x_{a_p}} + \frac{\partial \lambda_a}{\partial \underset{a_p b_1}{X}} \frac{\partial_{a_p} X_{b_1}}{\partial x_{a_p}} + \cdots + \frac{\partial \lambda_a}{\partial \underset{a_p b_k}{X}} \frac{\partial \underset{a_p b_k}{X}}{\partial x_{a_p}} + \cdots + \frac{\partial \lambda_b}{\partial x_{b_k}} + \cdots$$
$$+ \frac{\partial \lambda_a}{\partial \underset{a_p b_k}{X}} \frac{\partial \underset{a_p b_k}{X}}{\partial x_{b_k}} + \frac{\partial \lambda_b}{\partial \underset{a_p b_k}{X}} \frac{\partial \underset{a_p b_k}{X}}{\partial x_{a_p}}.$$

Ces termes sont les seuls qui puissent renfermer la différence $x_{a_p} - x_{b_k}$, cette différence ne pouvant intervenir dans les actions exercées entre des points autres que a_p et b_k. Les termes en $(x_{a_p} - x_{b_k})$ doivent donc s'annuler dans la somme précédente, pour que la somme des dérivées $\left(\frac{d}{dx_{a_p}} + \frac{d}{dx_{b_k}}\right)(f_a + f_b)$ s'annule. Les termes en $(x_{a_p} - x_{b_k})$ provenant de λ_a doivent donc se compenser avec les termes provenant de λ_b ; les premiers ne doivent donc pas renfermer de composante $\underset{a_p b_l}{X}$ qui ne figure pas en même temps dans les seconds.

Or nous avons vu que la fonction λ_a, relative au point a_p du corps a, renferme les composantes $\underset{a_p b_1}{X}$, $\underset{a_p b_2}{X}$, ..., $\underset{a_p b_k}{X}$, ..., $\underset{a_p b_l}{X}$; tandis que la fonction λ_b, relative au point b_k du corps b,

renferme les composantes $\underset{a_1 b_k}{X}, \ldots, \underset{a_p b_k}{X}, \ldots, \underset{a_q b_k}{X}$, différentes de la série précédente. Les termes en $x_{a_p} - x_{b_k}$, provenant de λ_a, ne pourront donc jamais compenser tous les termes provenant de λ_b, à moins toutefois que la dérivation $\frac{\partial \lambda}{\partial X}$ n'ait fait disparaître tous les termes en X de λ, et que la dérivation $\frac{\partial \lambda}{\partial x}$ n'introduise pas de terme en $X(x_a - x_b)$ ou en $\underset{a_p}{X}\,\underset{b_k}{X}$. La fonction λ (ou f) devra donc être linéaire en X.

On démontrerait de même que f est linéaire par rapport aux dérivées de tout ordre de X, prises par rapport au temps, et ne peut pas davantage renfermer un produit d'une composante X par la dérivée d'une composante.

On pourra donc toujours mettre f_a sous la forme d'une somme de termes en

$$\underset{a\,b}{X}\,\mu\left(x_a, \frac{dx_a}{dt} \cdots \frac{d^n x_a}{dt^n}\right),$$

ou

$$\frac{d^n \underset{a\,b}{X}}{dt^n}\,\mu\left(x_a, \frac{dx_a}{dt} \cdots \frac{d^n x_a}{dt^n}\right).$$

Dans $f_a + f_b$, les termes en $\underset{a_p\,b_k}{X}$ sont :

$$\underset{a_p\,b_k}{X}\left[\mu_a\left(x_{a_p}, \frac{dx_a}{dt} \cdots \frac{d^n x_a}{dt^n}\right) + \mu_b(x_{b_k}, \ldots)\right].$$

Ce sont les seuls termes de $f_a + f_b$ qui puissent réunir x_{a_p} et x_{b_k}. Si nous formons les dérivés $\frac{d}{dx_{a_p}} + \frac{d}{dx_{b_k}}$, nous remarquerons que X est fonction de $(x_{a_p} - x_{b_k})$, de sorte que :

$$\left(\frac{d}{dx_{a_p}} + \frac{d}{dx_{b_k}}\right)\left(\underset{a_p\,b_k}{X}\right) = 0.$$

Il faudra donc avoir :

$$\Sigma\left[\underset{a_p b_k}{X}\left(\frac{d}{dx_{a_p}}+\frac{d}{dx_{b_k}}\right)(\mu_a+\mu_b)\right]=0,$$

le signe Σ étant étendu à toutes les valeurs de a_p et de b_k. Mais les termes renfermant la composante $\underset{a_p b_k}{X}$ ne peuvent pas se compenser avec ceux qui ont en facteur une autre composante de force $\underset{a_p b_l}{X}$. On devra donc avoir, pour chaque groupe de deux points a_p et b_k :

$$\left(\frac{d}{dx_{a_p}}+\frac{d}{dx_{b_k}}\right)(\mu_a+\mu_b)=0.$$

Ou, comme μ_a ne renferme pas x_{b_k} et que μ_b ne renferme pas x_{a_p},

$$\frac{d\mu_a}{dx_{a_p}}+\frac{d\mu_b}{dx_{b_k}}=0.$$

Pour que ces deux termes se compensent, il faut qu'ils ne renferment pas de coordonnées différentes x_{a_p}, x_{b_k}; μ doit donc être linéaire par rapport à x, et de même par rapport à ses dérivées ; les fonctions f sont donc linéaires en x comme en X ; mais elles peuvent renfermer des termes en :

$$\begin{array}{ccc}
Xx, & Xy, & Xz \\
X\dfrac{dx}{dt}, & X\dfrac{dy}{dt}, & X\dfrac{dz}{dt} \\
\dots & \dots & \dots \\
X\dfrac{d^n x}{dt^n}, & X\dfrac{d^n y}{dt^n}, & X\dfrac{d^n z}{dt^n} \\
\dots & \dots & \dots \\
x\dfrac{dX}{dt}, & y\dfrac{dX}{dt}, & z\dfrac{dX}{dt} \\
\dfrac{dX}{dt}\dfrac{dx}{dt}, & \dfrac{dX}{dt}\dfrac{dy}{dt}, & \dfrac{dX}{dt}\dfrac{dz}{dt} \\
\dots & \dots & \dots
\end{array}$$

et ainsi de suite.

A ces termes pourront s'en ajouter d'autres, indépen-

dants de X, et ne renfermant que les coordonnées des points d'un corps a et leurs dérivées; mais ces termes, indépendants des paramètres de contact, sont probablement sans intérêt pour tout ce qui concerne la transmission des charges.

Nous pouvons écarter tous les termes qui renferment les dérivées de X supérieures à la première. Car nous cherchons une fonction X relative à l'état stable du système, ou sa dérivée première $\frac{dE}{dt}\cdot$ Les dérivées supérieures, $\frac{d^2X}{dt^2}, \ldots, \frac{d^nX}{dt^n}$, n'ont évidemment pas à figurer dans E ni $\frac{dE}{dt}\cdot$ Même la dérivée première, $\frac{dX}{dt}$, peut être provisoirement écartée ; car, si nous trouvons pour E une forme satisfaisante, répondant aux données du problème, cela nous dispensera de la chercher pour $\frac{dE}{dt}$, où pourraient figurer les $\frac{dX}{dt}\cdot$ Il nous reste donc à examiner les fonctions où X entre en facteur des coordonnées ou de leurs dérivées.

La somme $\Sigma\,(Xx_a + Yy_a + Zz_a)$, s'ajoutant à la somme similaire $\Sigma(Xx_b + Yy_b + Zz_b)$, donne le total $-\,\Sigma\,[r\varphi'(r)]$, ne dépendant que des paramètres de contact. Elle peut convenir pour la fonction f.

Le terme Xy doit être accompagné, par raison de symétrie, d'un terme en Yx. La différence $Xy - Yx$ est le moment de la force, par rapport à l'axe des z. Les forces exercées réciproquement entre un point a et un point b étant égales et directement opposées, leur moment total s'annule. Ces moments pourraient donc entrer dans la fonction E, sans faire varier le total $E_a + E_b$.

De la relation $\Sigma\left(x\frac{d^2y}{dt^2} - y\frac{d^2x}{dt^2}\right) = 0$, on tirerait $\Sigma\left(x\frac{dy}{dt} - y\frac{dx}{dt}\right) = C^{te}$.

En poursuivant cette idée, on considérerait la valeur constante de l'électricité dans un système comme représentant la constante des aires, projetée sur un plan; l'état neutre serait celui où la résultante des aires serait nulle. Mais alors il faudrait admettre que, dans un corps électrisé, il y a un plan de comparaison, pour lequel la projection des aires est maxima; or rien n'indique l'existence de cette orientation. Bien au contraire, on peut faire tourner un système électrisé autour d'un axe quelconque; s'il est soustrait à toute action extérieure, la rotation se fera sans résistance, et la distribution électrique, rapportée à des axes liés au corps, demeurera invariable. L'équation des aires est donc étrangère à la question posée.

On devra écarter de même toute solution qui conduirait à représenter la fonction E par un vecteur. Cela exclut les termes de la forme $X\frac{d^n y}{dt^n}$, auxquels il faudrait, par symétrie, associer des termes en $Y\frac{d^n x}{dt^n}$.

Restent les fonctions de la forme :

$$X\frac{d^n x_a}{dt^n} + Y\frac{d^n y_a}{dt^n} + Z\frac{d^n z_a}{dt^n},$$

qui, associées au terme correspondant en x_b, y_b, z_b, peuvent s'écrire

$$\Sigma\left[\frac{\varphi'(r)}{r}\left((x_a - x_b)\frac{d^n(x_a - x_b)}{dt^n} + (y_a - y_b)\frac{d^n(y_a - y_b)}{dt^n} + (z_a - z_b)\frac{d^n(z_a - z_b)}{dt^n}\right)\right].$$

Pour que cette somme ait une valeur indépendante du choix des axes de coordonnées, il faut que le facteur entre parenthèses représente une fonction de r seul, non des angles que fait la ligne ab avec les axes de coordonnées;

ce qui n'a lieu que pour la dérivée première

$$(x_a - x_b)\frac{d(x_a - x_b)}{dt} + \cdots = r\frac{dr}{dt}.$$

Nous n'avons donc à retenir que la fonction

$$X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt}.$$

qui, multipliée par dt, représente le travail des forces. Si nous ajoutons à ce travail un terme indépendant de X, représentant la force vive des points du système, nous trouvons que le total est constant. Ce que l'un des corps fournit, l'autre le gagne. Mais cette fonction constante représente l'énergie, non l'électricité.

Nous avons donc dû écarter toutes les fonctions, sauf une seule, qui est le viriel de Clausius,

$$\Sigma(Xx + Yy + Zz).$$

Cette somme, étendue à tous les points d'un système, est identique à $-\Sigma\,[(r\varphi'(r)]$. Si, pour chaque point matériel, on forme la fonction $\Sigma\left[Xx + Yy + Zz + \frac{1}{2}r\varphi'(r)\right]$, et si on ajoute toutes les sommes partielles, on retrouve, chaque r étant compté deux fois, la somme $\Sigma[Xx + Yy + Zz + r\varphi'(r)]$, relative au système total, qui est identiquement nulle. La fonction $\Sigma\Sigma\left[Xx + Yy + Zz + \frac{1}{2}r\varphi'(r)\right]$ répondrait donc à la condition imposée à la fonction E ; elle ne pourrait s'accroître, dans une partie du système, sans décroître dans une autre partie. Comme nous avons dû écarter toute autre forme de fonction, c'est bien celle-ci qui paraît être la fonction E.

Il faut cependant remarquer que $\Sigma(Xx + Yy + Zz)$ n'est pas toujours une fonction déterminée, indépendante

du choix des axes de coordonnées. Elle n'est déterminée que si le signe Σ est étendu à un groupe de points en mouvement permanent; dans ce cas, la somme Σ, changée de signe, est égale à l'énergie cinétique, $\Sigma(mv^2)$, que nous écrirons, pour abréger, Σv^2. On peut donc prendre, pour la fonction E appliquée à un groupe de points en mouvement permanent, la définition $E = \Sigma\left(\frac{1}{2}r\varphi' - v^2\right)$ ou mieux, en appelant δ la variation à partir de l'état neutre, $E = \delta\Sigma\left(\frac{1}{2}r\varphi' - v^2\right)$.

On peut conserver cette définition pour une fraction de système dont les points ne constituent pas les trajectoires fermées d'un mouvement permanent; la valeur de E est ainsi indépendante du choix des axes, et rien ne s'oppose à ce qu'elle représente une charge électrique.

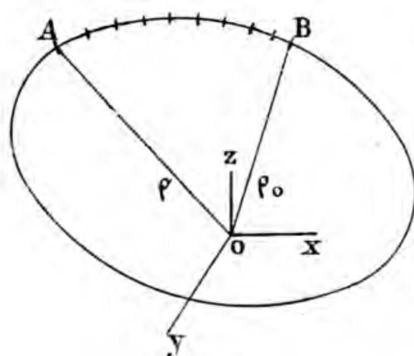


Fig. 3.

Il est nécessaire de préciser dans quelles conditions cette dernière définition de E donnera la même valeur que la première formule

$$\delta\Sigma\left[Xx + Yy + Zz + \frac{1}{2}r\varphi'\right].$$

Soit (*fig.* 3) une trajectoire de points matériels en mouvement successif permanent, et un arc AB, sur cette trajectoire, pour lequel nous voulons former la fonction E; ρ et ρ_0 sont les distances des deux extrémités A

et B de l'arc à l'origine des coordonnées ; θ est le temps de succession de deux points matériels.

Remplaçons $Xx + Yy + Zz$ par sa valeur tirée du théorème de Clausius :

$$\Sigma(Xx + Yy + Zz) = -\Sigma v^2 + \frac{1}{2\theta}\frac{d}{dt}(\rho^2 - \rho_0^2),$$

$$\delta\Sigma\left(Xx + Yy + Zz + \frac{1}{2}r\varphi'\right) = \delta\Sigma\left(\frac{1}{2}r\varphi' - v^2\right) + \delta\left[\frac{1}{2\theta}\frac{d}{dt}(\rho^2 - \rho_0^2)\right].$$

Le dernier terme, qui seul dépend du choix des axes de coordonnées, représente la différence entre les deux formules. Si θ n'a pas varié, si de plus les extrémités A et B de l'arc se trouvent sur une zone neutre, où l'on puisse admettre qu'aucune déformation ne s'est produite par suite de l'état électrique, le dernier terme s'annulera, puisque les variations δ s'annulent toutes, pour les éléments relatifs aux points A et B. Dans ce cas, nous pourrons employer indifféremment les deux formules. En général, la formule $\delta\Sigma\left(\frac{1}{2}r\varphi' - v^2\right)$ est la seule qui donne pour E une valeur déterminée sur un arc de trajectoire.

Mais supposons qu'on ait à évaluer la charge totale d'un très grand nombre d'arcs de trajectoire voisins les uns des autres, et orientés dans des directions quelconques. Quelle que soit l'origine des coordonnées, $\Sigma(\rho^2 - \rho_0^2)$ s'annulera pour un nombre d'arcs suffisamment grand ; les termes en $\frac{d}{dt}(\rho^2 - \rho_0^2)$ donnent toujours un total nul. Dans ce cas, on peut employer indifféremment, pour E, la formule en Xx ou la formule en v^2, qui donnent la même valeur de la charge totale.

11. Induction. — Nous avons obtenu la fonction E comme répondant seule à la condition de conservation de l'électricité. Il nous faut examiner si elle peut donner raison des autres propriétés électriques.

L'induction s'interprète aisément. Soient deux particules a et b (*fig.* 4), dont les points matériels les plus voisins exercent des actions réciproques. Admettons, pour simplifier, que, dans les zones AA′, BB′, il n'y ait d'autre force exercée que les forces intérieures de chaque particule, et les forces réciproques de a sur b, sans intervention d'autres corps extérieurs. Nous supposerons, en outre, qu'on puisse appliquer la formule

$$E = \delta\Sigma\left(Xx + Yy + Zz + \frac{1}{2} r\varphi'\right).$$

Pour justifier cette hypothèse, il suffit de remarquer que toutes les mesures de charges, permettant de vérifier le phénomène de l'induction, s'appliquent à des surfaces de dimensions infiniment plus grandes qu'un atome, et par conséquent donnent la charge totale d'une multitude d'arcs de trajectoire d'orientation quelconque. Étendue aux forces intérieures de chaque particule, la somme Σ est identiquement nulle. Quant aux forces réciproques des deux particules, exercées entre deux points de coordonnées (x_a, y_a, z_a), (x_b, y_b, z_b), elles donnent les termes

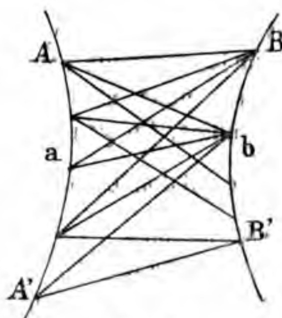


Fig. 4.

$$Xx_a + Yy_a + Zz_a + \frac{1}{2} r\varphi'(r), \quad -Xx_b - Yy_b - Zz_b + \frac{1}{2} r\varphi'(r),$$

dont la somme

$$X(x_a - x_b) + Y(y_a - y_b) + Z(z_a - z_b) + r\varphi'(r)$$

est identiquement nulle, et de même pour $\delta\Sigma$. La somme des deux charges opposées est donc nulle.

III.

CONDUCTIBILITÉ

12. **Problème de la conductibilité.** — Les autres propriétés fondamentales de l'électricité ne résultent pas aussi immédiatement de la définition de la fonction E. Elles paraissent dépendre essentiellement du fait de l'isolement électrique, dont il nous faut chercher l'interprétation.

Ce fait semble d'abord en contradiction avec le principe qui nous a servi de point de départ. Nous avons admis que l'état stable, correspondant au minimum d'énergie potentielle, tend toujours à s'établir. Or l'énergie potentielle est moindre à l'état neutre qu'avec une distribution quelconque des charges. L'état neutre devrait donc tendre à se rétablir.

Si des phénomènes électriques sont possibles, c'est parce que les corps isolants s'opposent au rétablissement de l'état stable; leur présence introduit une restriction aux mouvements virtuels.

L'invariabilité des charges, sur un conducteur isolé, donne une équation de condition nouvelle; et nécessairement le minimum ne peut être aussi bas, avec une liaison supplémentaire, que si cette liaison n'existait pas. Nous nous proposons de rechercher l'interprétation mécanique de cette condition d'isolement, qui met en défaut le principe de l'accroissement de l'énergie cinétique.

Nous ne pouvons tenter d'expliquer pourquoi tel corps est conducteur, tel autre isolant; il faudrait avoir des notions sur la structure intime des corps, tandis que nous avons dû nous borner à invoquer des propriétés mécaniques générales, applicables à tous les systèmes en mouvement permanent. Mais, en se tenant à ces propriétés générales des systèmes de points matériels, on peut chercher à pré-

ciser la signification de la conductibilité et de l'isolement.

Ainsi posé, le problème de l'isolement électrique ne peut se séparer de l'isolement calorifique. Pour la chaleur comme pour l'électricité, le corps mauvais conducteur n'est pas précisément incapable de transmettre toute action calorifique ou électrique. A travers les corps mauvais conducteurs de la chaleur se propagent la chaleur rayonnante et la lumière, comme à travers les diélectriques se propagent les effets d'induction. Le corps mauvais conducteur de la chaleur est celui qui ne peut s'échauffer lui-même en transmettant un flux de chaleur; le diélectrique est de même incapable de recevoir une charge, tout en transmettant un effet d'induction.

Nous commencerons par le problème de la conductibilité thermique, plus aisé à aborder; et le corps mauvais conducteur sera pour nous un système incapable d'accroître son énergie. L'existence de tels systèmes paraîtra moins paradoxale quand nous aurons établi quelques propriétés des systèmes de points matériels en mouvement successif permanent.

13. **Invariabilité du produit Vθ.** — Soit un système de points matériels très voisins, animés d'un mouvement successif permanent le long d'une trajectoire fermée. Nous donnons à ce système le nom d'atome. Si la trajectoire se déforme, et s'il s'établit un nouveau mouvement successif permanent, le produit Vθ de l'énergie cinétique du système par le temps de succession de deux points matériels consécutifs demeure constant après la déformation.

Ce théorème est analogue au théorème des tourbillons de Helmholtz et se démontre de même.

Nous supposerons l'intervalle de deux points consécutifs extrêmement petit, et nous raisonnerons comme s'il était infiniment petit.

Soient, à un instant quelconque de la déformation,

(x, y, z), (u, v, w), (X, Y, Z), les coordonnées d'un point matériel et les composantes de sa vitesse et des forces qui lui sont appliquées ; δx, δy, δz, les projections d'un intervalle entre deux points consécutifs.

Considérons la somme $\Sigma(u\delta x + v\delta y + w\delta z)$, et prenons sa dérivée par rapport au temps :

$$\frac{d}{dt}\cdot\Sigma(u\delta x + v\delta y + w\delta z) = \Sigma\left(\frac{du}{dt}\delta x + \frac{dv}{dt}\delta y + \frac{dw}{dt}\delta z\right) + \Sigma\left[u\delta\left(\frac{dx}{dt}\right) + v\delta\left(\frac{dy}{dt}\right) + w\delta\left(\frac{dz}{dt}\right)\right].$$

Cette dernière somme peut s'écrire

$$\Sigma\,[u\delta u + v\delta v + w\delta w].$$

Si les intervalles sont suffisamment petits pour qu'on puisse négliger les carrés $(\delta u)^2$, $(\delta v)^2$, $(\delta w)^2$, chaque terme de cette somme est la variation du carré de la vitesse, en passant d'un point au suivant ; et, pour un circuit fermé, la somme s'annule.

On a d'autre part

$$\Sigma\left(\frac{du}{dt}\delta x + \frac{dv}{dt}\delta y + \frac{dw}{dt}\right) = \Sigma\,(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z).$$

Parmi les forces dont les composantes sont X, Y, Z, il faut distinguer les forces extérieures des forces intérieures au circuit. Pour les forces extérieures, la somme $\Sigma\,(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)$ peut être remplacée, à la limite, par l'intégrale $\int X dx + Y dy + Z dz$; et, si les forces ont un potentiel, cette intégrale s'annule pour un circuit fermé.

On ne peut pas raisonner de même pour les forces intérieures, parce que les forces appliquées en chaque point ne dérivent pas d'un même potentiel. Pour un circuit

de m points, les forces exercées sur un point quelconque proviennent des $(m-1)$ autres points, et l'un de ces $(m-1)$ centres de force change chaque fois qu'on passe d'un point matériel au suivant. En outre, pour remplacer $X\delta x$ par $\int X dx$, il faut que X ne change pas sensiblement entre les limites de l'intégration ; or cette condition n'est évidemment pas remplie si δx est de même ordre de grandeur que la distance initiale des points entre lesquels s'exerce la force (X, Y, Z).

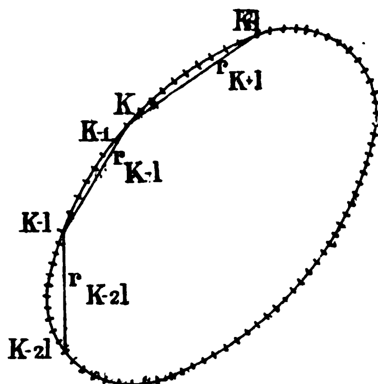


Fig. 5.

Considérons les forces exercées, sur un point de rang K, par les deux points consécutifs de rang K — 1 et K + 1. Désignons les forces par $\varphi'_K(r_{K-1})$, $\varphi''_K(r_{K+1})$ (*fig.* 5). On aura

$$\varphi'_K(r_{K+1}) - \varphi'_K(r_{K-1}) = (r_{K+1} - r_{K-1})\,\varphi''_K(r);$$

$r_{K+1} - r_{K-1}$ est l'accroissement Δr de la distance r, quand on passe d'un point de rang K — 1 au point de rang K. On peut donc écrire $\Delta r = \frac{dr}{dm}$, m représentant le rang d'un point du circuit. La résultante des deux forces est $\varphi''(r)\frac{dr}{dm}$, et la somme $X\delta x + Y\delta y + Z\delta z$, dans l'intervalle de deux points consécutifs, sera, pour cette résultante, $r\varphi''(r)\frac{dr}{dm}$. Pour un arc de trajectoire, du

point K au point l, la somme $\Sigma r\varphi''(r)\frac{dr}{dm}$ peut être remplacée par l'intégrale $\int_{K}^{l} r\varphi''(r)\frac{dr}{dm}\,dm = (r\varphi' - \varphi)_{K}^{l}$.

Pour un circuit fermé, cette somme s'annulera.

On démontrerait de même que $\Sigma(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)$ s'annule pour la résultante des forces exercées sur le point K par les points de rang K + 2 et K − 2, K + 3 et K − 3, etc., jusqu'à ce que la distance des points K et K − l soit assez grande pour revenir au précédent mode de calcul, et remplacer $X\delta x$ par $\int X dx$.

Si l'on considère toutes les forces exercées par le point de rang K sur le circuit, depuis le point K + l jusqu'au point K − l, la somme correspondante

$$\Sigma(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)$$

sera égale à

$$\varphi_K(r_{K-l}) - \varphi_K(r_{K+l}).$$

Si l'on prend ensuite les forces exercées par le point de rang K − l sur tout le circuit, depuis le rang K jusqu'au rang K − $2l$, on trouve une somme égale à

$$\varphi_{K-l}(r_{K-2l}) - \varphi_{K-l}(r_K).$$

Or $\varphi_{K-l}(r_K) = \varphi_K(r_{K-l})$. En ajoutant les sommes Σ relatives à toutes les forces intérieures, on trouve donc des termes φ, égaux et de signes contraires, qui s'annuleront.

$\Sigma(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)$ est donc toujours nul, et $\Sigma(u\delta x + v\delta y + w\delta z)$ ne peut pas varier pendant tout le temps de la déformation.

Mais, à l'état de mouvement successif permanent,

$$\delta x = u\theta, \qquad \delta y = v\theta, \qquad \delta z = w\theta,$$

et

$$\Sigma (u\delta x + v\delta y + w\delta z) = V\theta.$$

Le produit $V\theta$ retrouve donc, après le retour à l'état permanent, la même valeur qu'il avait avant la déformation.

Il faut remarquer que cette démonstration cesse d'être rigoureuse si les intervalles entre points matériels ne sont pas infiniment petits. Car, dans ce cas, les vitesses (u, v, w) peuvent prendre des valeurs variables dans l'intervalle de deux points matériels, dans le mouvement permanent.

La somme $\Sigma (u\delta x + v\delta y + w\delta z)$ ne s'identifie avec $V\theta$ que si ses vitesses sont les vitesses effectives des points matériels en chaque point de l'intervalle considéré. Il faut donc aussi que les accélérations $\left(\frac{du}{dt}\frac{dv}{dt}\frac{dw}{dt}\right)$ soient celles du mouvement effectif. Or les accélérations du mouvement effectif ne sont nullement les dérivées d'un même potentiel, indépendant du temps. Leur potentiel dépend, à chaque instant, de la situation des points matériels sur la trajectoire, sans parler des oscillations synchroniques des points extérieurs au circuit. On ne peut donc plus remplacer $X\delta x$ par $\int \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx$, à moins de faire de φ une fonction du temps. Mais alors

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy + \frac{\partial \varphi}{\partial z} dz = d\varphi - \frac{\partial \varphi}{dt} dt.$$

La somme

$$\Sigma \left(\frac{du}{dt} \delta x + \frac{dv}{dt} \delta y + \frac{dw}{dt} \delta z\right)$$

ne s'annule plus nécessairement.

Ainsi le théorème précédent ne sera jamais rigoureusement applicable aux systèmes de points matériels, dont la distance est toujours finie. Il sera d'autant plus approché que les intervalles seront plus petits.

Même pour des points matériels très rapprochés, une autre cause peut rendre le théorème inapplicable. C'est le contact de deux atomes voisins. Si les deux trajectoires se coupent (*fig.* 6), les points matériels ne peuvent se rencontrer au point d'intersection sans prendre une vitesse infinie ; il faudra donc qu'il s'établisse, dans les deux atomes, un mouvement synchronique, avec alternance au point de contact, et les intervalles de deux points consécutifs s'allongeront au voisinage du contact. Dans cet intervalle, il est difficile d'admettre qu'on ait encore pour u la valeur uniforme $\frac{\delta x}{\theta}$, et pour $\frac{du}{dt}$ une valeur unique $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$. La somme $\Sigma(u\delta x + v\delta y + w\delta z)$ pourra donc cesser d'être constante, et cesser aussi de représenter exactement $V\theta$.

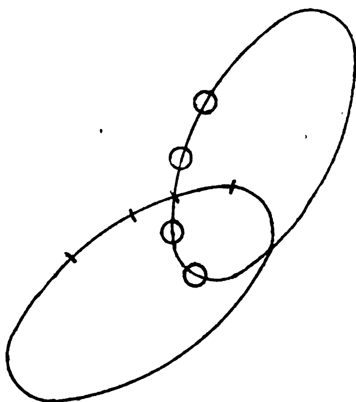


Fig. 6.

Ces réserves faites sur la généralité du théorème, nous admettrons qu'il est rigoureusement applicable à certains systèmes, dont nous allons nous occuper.

14. Invariabilité de l'énergie totale. — Le produit $V\theta$ entre dans l'expression, donnée par Clausius, de la variation d'énergie résultant d'une modification infiniment petite d'un système de points en mouvement successif

et … …monstration de Clausius.

… systèmes de points en mouvement successif permanent, infiniment voisins.

Le produit … …δx) …

permanent, … Les coordonnées d'un point

mation. … de rang m, sur la première

Il faut r… courbe, étant

rigoureus…

sont pas … $x = \varphi(m, t)$, $y = \chi(m, t)$, $z = \psi(m, t)$,

$(u,\ v,$ …

l'interv… il y aura, sur la seconde

perma… courbe, un point homo-

La … …ar la même valeur de m.

que … …ellerons δx, δy, δz, δX, …, les variations des

mat… relatives aux points de la première courbe,

do… …asse au point homologue de la seconde courbe.

d… … de succession entre deux points, θ, peut être

… sur les deux trajectoires. On a identiquement :

$$\frac{d}{dm}\left(\frac{\partial x}{\partial t}\,\delta x\right) = \frac{\partial^2 x}{\partial t\, dm}\,\delta x + \frac{\partial x}{dt}\,\frac{d}{dm}(\delta x).$$

Mais, comme le mouvement est successif, on peut dériver … rapport à m, en dérivant par rapport à t, et multipliant par $\frac{\partial t}{\partial m} = \theta$:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t\,\partial m} = \theta\,\frac{\partial^2 x}{\partial t^2};$$

d'autre part

$$\frac{d}{dm}(\delta x) = \delta\left(\frac{\partial x}{\partial m}\right) = \delta\left(\frac{\theta\,\partial x}{\partial t}\right) = \frac{\partial x}{\partial t}\,\delta\theta + \theta\,\delta\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right).$$

Or

$$\ldots) = \theta\,\frac{\partial^2 x}{\partial t^2}\,\delta x + \theta\,\frac{\partial x}{\partial t}\,\delta\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2\delta\theta.$$

Multiplions par dm, et intégrons tout le long de la courbe.

Le premier membre s'annulera, et il reste en divisant par θ, qui est constant pour une même trajectoire :

$$(1) \qquad o = \int dm \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + \int dm \frac{\partial x}{\partial t} \delta \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right) + \frac{\delta\theta}{\theta} \int \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2 dm.$$

Formons les équations similaires en y et z, et ajoutons :

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2}\delta x + \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}\delta y + \frac{\partial^2 z}{\partial t^2}\delta z = X\delta x + Y\delta y + Z\delta z$$

représente le travail exercé par les forces appliquées au point matériel (x, y, z), quand on le fait passer à la position $(x + \delta x,\ y + \delta y,\ z + \delta z)$. En changeant le signe, on a le travail T nécessaire pour vaincre la résistance de ces forces. L'intégrale $\int \mathrm{T}dm$ représente le travail total correspondant au déplacement de tous les points matériels d'une courbe à l'autre. En appelant δP la variation de l'énergie potentielle,

$$\int \mathrm{T}dm = \frac{\delta P}{2}.$$

On a d'autre part :

$$\frac{\partial x}{dt}\delta\left(\frac{\partial x}{dt}\right) + \frac{\partial y}{dt}\delta\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right) + \frac{\partial z}{\partial t}\delta\left(\frac{\partial z}{dt}\right) = \delta\left(\frac{1}{2}v^2\right).$$

C'est le surcroît de force vive, pour un point matériel du second système, sur le premier. Si V est l'énergie cinétique totale du système,

$$\int dm\,\delta\left(\frac{1}{2}v^2\right) = \frac{1}{2}\delta V.$$

permanent. Rappelons la démonstration de Clausius.

Considérons (*fig.* 7) deux systèmes de points en mouvement successif permanent, infiniment voisins. Les coordonnées d'un point de rang m, sur la première courbe, étant

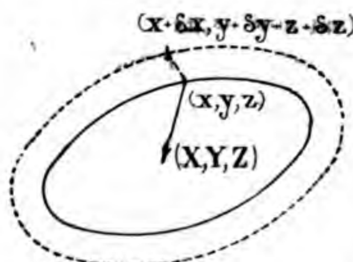


Fig. 7.

$$x = \varphi(m, t), \qquad y = \chi(m, t), \qquad z = \psi(m, t),$$

il y aura, sur la seconde courbe, un point homologue défini par la même valeur de m.

Nous appellerons δx, δy, δz, δX, ..., les variations des quantités relatives aux points de la première courbe, quand on passe au point homologue de la seconde courbe. Le temps de succession entre deux points, θ, peut être différent sur les deux trajectoires. On a identiquement :

$$\frac{d}{dm}\left(\frac{\partial x}{\partial t}\,\delta x\right) = \frac{\partial^2 x}{\partial t\, dm}\,\delta x + \frac{\partial x}{dt}\,\frac{d}{dm}(\delta x).$$

Mais, comme le mouvement est successif, on peut dériver par rapport à m, en dérivant par rapport à t, et multipliant par $\frac{\partial t}{\partial m} = \theta$:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t\,\partial m} = \theta\,\frac{\partial^2 x}{\partial t^2};$$

d'autre part

$$\frac{d}{dm}(\delta x) = \delta\left(\frac{\partial x}{\partial m}\right) = \delta\left(\frac{\theta\,\partial x}{\partial t}\right) = \frac{\partial x}{\partial t}\,\delta\theta + \theta\,\delta\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right).$$

On a donc

$$\frac{d}{dm}\left(\frac{\partial x}{\partial t}\,\delta x\right) = \theta\,\frac{\partial^2 x}{\partial t^2}\,\delta x + \theta\,\frac{\partial x}{\partial t}\,\delta\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2\delta\theta.$$

Multiplions par dm, et intégrons tout le long de la courbe.

Le premier membre s'annulera, et il reste en divisant par θ, qui est constant pour une même trajectoire :

$$(1) \qquad 0 = \int dm \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + \int dm \frac{\partial x}{\partial t} \delta \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right) + \frac{\delta\theta}{\theta} \int \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2 dm.$$

Formons les équations similaires en y et z, et ajoutons :

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} \delta x + \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \delta y + \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} \delta z = X\delta x + Y\delta y + Z\delta z$$

représente le travail exercé par les forces appliquées au point matériel (x, y, z), quand on le fait passer à la position $(x + \delta x, y + \delta y, z + \delta z)$. En changeant le signe, on a le travail T nécessaire pour vaincre la résistance de ces forces. L'intégrale $\int T dm$ représente le travail total correspondant au déplacement de tous les points matériels d'une courbe à l'autre. En appelant δP la variation de l'énergie potentielle,

$$\int T dm = \frac{\delta P}{2}.$$

On a d'autre part :

$$\frac{\partial x}{dt} \delta \left(\frac{\partial x}{dt}\right) + \frac{\partial y}{dt} \delta \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right) + \frac{\partial z}{\partial t} \delta \left(\frac{\partial z}{dt}\right) = \delta \left(\frac{1}{2} v^2\right).$$

C'est le surcroit de force vive, pour un point matériel du second système, sur le premier. Si V est l'énergie cinétique totale du système,

$$\int dm \, \delta \left(\frac{1}{2} v^2\right) = \frac{1}{2} \delta V.$$

Enfin

$$\int dm \left[\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)^2\right] = \text{V}.$$

On peut donc écrire l'équation (1) sous la forme

$$(2) \qquad \frac{\delta \text{P} + \delta \text{V}}{2} = \delta \text{V} + \text{V}\frac{\delta \theta}{\theta} = \frac{1}{\theta}\,\delta\,(\text{V}\theta).$$

Le premier membre, doublé, représente l'énergie qu'il faut fournir pour transporter les points du premier système sur la seconde trajectoire, malgré la résistance des forces appliquées en chaque point, et pour augmenter l'énergie cinétique; c'est donc le surcroît d'énergie δU du second système sur le premier.

Ainsi l'énergie d'un système ne peut varier que si le produit Vθ varie en même temps. Dans tous les cas où, par application du précédent théorème, Vθ sera invariable, l'énergie totale le sera aussi.

Nous écrirons donc, dans ce cas, $\delta \text{U} = 0$, ou

$$(3) \qquad \Sigma\,(\text{X}\delta x + \text{Y}\delta y + \text{Z}\delta z - v dv) = 0.$$

C'est la forme de l'équation des forces vives, mais la forme seulement; en réalité, il s'agit d'une relation bien différente. Si la force (X, Y, Z) dérivait d'un potentiel φ indépendant du temps, le travail effectivement exercé sur les points matériels, pour les amener du premier circuit au second, ne pourrait avoir qu'une seule valeur

$$\int \frac{\partial \varphi}{\partial x}\,dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y}\,dy + \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \delta\varphi = \text{X}\delta x + \text{Y}\delta y + \text{Z}\delta z.$$

Dans ce cas, la relation (3) serait une conséquence immédiate du théorème des forces vives. Mais, si le potentiel des forces est une fonction du temps $\varphi\,(x, y, z, t)$,

il vient

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}dx + \frac{\partial\varphi}{\partial y}dy + \frac{\partial\varphi}{\partial z}dz = d\varphi - \frac{\partial\varphi}{\partial t}dt.$$

Le premier membre représente, d'après le théorème des forces vives, l'énergie cinétique fournie au système, vdv; $d\varphi$ est égal à $Xdx + Ydy + Zdz$. On aura donc

$$X\delta x + Y\delta y + Z\delta z - vdv = \int \frac{\partial\varphi}{\partial t}dt.$$

Le second membre peut prendre une valeur quelconque, selon les variations de φ, pendant la déformation qui a conduit de la première trajectoire à la seconde.

L'équation (3) nous apprend que $\Sigma \int \frac{\partial\varphi}{\partial t}dt$ s'annule dans tous les cas où l'on peut appliquer le théorème de l'invariabilité de $V\theta$.

Ce sera le cas des corps mauvais conducteurs de la chaleur. Il semble que la transmission d'énergie d'un atome à un autre exige le contact, le théorème de l'invariabilité de $V\theta$ cessant alors d'être rigoureux. Les corps seraient plus ou moins conducteurs, selon que le contact serait plus ou moins fréquent. La distance entre points matériels consécutifs entrerait aussi en ligne de compte. Quant à préciser les conditions de structure qui correspondent à la conductibilité, nous ne pouvons aborder cette question.

15. **Transmission de l'énergie dans un système où les forces ont un potentiel.** — Un atome incapable d'acquérir un surcroît d'énergie est aussi impropre à transmettre de l'énergie par conductibilité, c'est-à-dire à fournir du travail à un atome aval, tandis qu'il reçoit du travail d'un

atome amont. Nous le reconnaîtrons en cherchant les conditions nécessaires de cette transmission d'énergie.

Soit un conducteur transmettant de l'énergie, et supposons que l'état permanent soit atteint. Chaque atome doit prendre un mouvement permanent ou du moins périodique. Pour que l'atome 1 transmette de l'énergie à l'atome voisin 2 (*fig.* 8), il faut que les forces exercées de 1 sur 2 produisent une somme de travail positif, dans la période comprise entre un état initial et le retour à cet état.

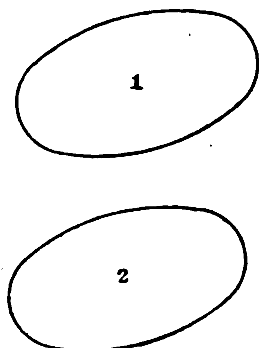


Fig. 8.

Puisque toutes les forces exercées de 1 sur 2 ont un potentiel φ, le travail exercé sur un point (x, y, z) de l'atome 2, pendant un déplacement (dx, dy, dz), est

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}dx + \frac{\partial\varphi}{\partial y}dy + \frac{\partial\varphi}{\partial z}dz.$$

Si φ était indépendant du temps, et fonction seulement de x, y, z, le travail serait égal à $d\varphi$, et s'annulerait toujours par le retour à l'état initial; il ne pourrait y avoir aucune transmission d'énergie. Il faut donc que φ soit une fonction du temps,

$$\varphi(x, y, z, t).$$

On a

$$d\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial x}dx + \frac{\partial\varphi}{\partial y}dy + \frac{\partial\varphi}{\partial z}dz + \frac{d\varphi}{dt}dt,$$

et l'expression du travail devient

$$dT = d\varphi - \frac{\partial\varphi}{\partial t}dt.$$

L'énergie transmise au bout du temps t est

$$-\int \frac{\partial \varphi}{\partial t}\, dt,$$

$d\varphi$ donnant une intégrale nulle.

L'intégrale doit être prise pour toute la trajectoire d'un point matériel décrivant l'atome 2 autant de fois qu'il sera nécessaire pour revenir à l'état initial. Calculons $\frac{\partial \varphi}{\partial t}$ pour une position (x, y, z) du point matériel. Pour ce point de l'espace, le potentiel $\varphi(x, y, z, t)$ des forces provenant de l'atome 1 sera une fonction périodique du temps qu'on peut représenter, en première approximation par

$$\varphi_a + \varphi_b \sin 2\pi \frac{t}{\tau_1}.$$

φ_a et φ_b ne dépendront que des coordonnées x, y, z ; de sorte que $\frac{\partial \varphi}{\partial t}$ est égal à $\frac{2\pi}{\tau_1} \varphi_b \cos 2\pi \frac{t}{\tau_1}$. Mais les coordonnées x, y, z elles-mêmes dépendent :

1° Du rang m occupé par le point matériel sur la trajectoire 2 à l'instant considéré ;

2° De la forme de la trajectoire 2 au même instant. Cette forme est fonction du temps, de sorte que la fonction $\varphi_b(x, y, z)$ peut être considérée aussi comme une fonction de m et de t, $\psi(m, t)$. La trajectoire 2 subit une déformation périodique, qui, pour le point de rang m, aura une certaine période τ_2. On pourra donc, en première approximation, représenter la fonction ψ par

$$\psi_a + \psi_b \sin 2\pi \frac{t - t_0}{\tau_2},$$

ce qui donne, pour $\frac{\partial \varphi}{\partial t}$, l'expression

$$\frac{2\pi}{\tau_1} \left[\psi_a(m) + \psi_b(m) \sin 2\pi \frac{t - t_0}{\tau_2} \right] \cos 2\pi \frac{t}{\tau_1} ;$$

τ_1, τ_2 et t_0 dépendent de la position du point (x, y, z), par conséquent de m. Mais nous pouvons admettre, en première approximation, qu'il n'y a qu'une seule période τ_1, qui est celle de la déformation périodique de l'atome 1, et une seule période τ_2, qui est celle de la déformation périodique de l'atome 2. t_0 aura aussi une valeur unique, qui dépendra de la différence de phase des deux oscillations, à l'origine des temps. τ_1, τ_2 et t_0 étant dès lors considérés comme des coefficients constants, les facteurs $\sin 2\pi \frac{t - t_0}{\tau_2}$, $\cos 2\pi \frac{t}{\tau_1}$, seront les mêmes pour toutes les valeurs de m. On pourra donc écrire le travail total exercé à un instant donné par l'atome 1 sur tous les points matériels de l'atome 2 :

$$\frac{2\pi}{\tau_1}\left[\Sigma\psi_a(m) + \Sigma\psi_b(m) \sin 2\pi \frac{t - t_0}{\tau_2}\right] \cos 2\pi \frac{t}{\tau_1}.$$

Les deux sommes Σ se rapportent à toutes les valeurs de m. Ce sont donc des coefficients constants, et l'intégrale du travail $-\Sigma\int \frac{\partial\varphi}{\partial t}\,dt$ prend la forme

$$\int\left[A \cos 2\pi \frac{t}{\tau_1} + B \sin 2\pi \frac{t - t_0}{\tau_2} \cos 2\pi \frac{t}{\tau_1}\right] dt,$$

avec A et B constants. Le terme $\int A \cos 2\pi \frac{t}{\tau_1}\,dt$ s'annule au bout d'une période τ_1. Le second terme peut s'écrire

$$\int \frac{B}{2}\left[\sin 2\pi\left(\frac{t - t_0}{\tau_2} + \frac{t}{\tau_1}\right) + \sin 2\pi\left(\frac{t - t_0}{\tau_2} - \frac{t}{\tau_1}\right)\right] dt.$$

Ce terme s'annulera encore, à moins que l'on ait $\tau_1 = \tau_2$, cas où il prend la valeur Ct.

Ainsi, pour que l'atome 1 puisse transmettre de l'énergie à l'atome 2, il faut que les deux atomes subissent une déformation périodique synchronique. Cette condition s'applique aussi bien à la transmission d'énergie par conductibilité que par rayonnement. Dans le cas des radiations, la périodicité des phénomènes est bien constatée ; le mouvement oscillatoire paraît avoir son origine dans la source d'énergie et se propage dans les corps traversés par le rayonnement. Dans les corps conducteurs, l'état oscillatoire n'est pas apparent, mais il est également nécessaire à la propagation de l'énergie. Chaque trajectoire d'atome doit dépendre d'un paramètre, variant périodiquement et faisant varier le potentiel. Si le corps est susceptible d'acquérir de l'énergie, cet état d'oscillation s'explique sans difficulté : chaque atome se met alternativement en équilibre de température avec l'atome d'aval et l'atome d'amont. Dans le corps d'énergie invariable, cette oscillation entre deux états d'équilibre est impossible. Ce mode de propagation de la chaleur manquera ; elle ne pourra se transmettre que par rayonnement.

16. **Invariabilité de l'énergie dans les diélectriques.** — Un système où le produit Vθ est rigoureusement constant ne pourra recevoir d'énergie par aucun moyen ; il semble donc que, s'il est mauvais conducteur de la chaleur, il ne pourra pas non plus recevoir d'énergie électrique. L'expérience nous montre que les corps isolants pour la chaleur le sont habituellement pour l'électricité. La règle n'est pas absolue ; mais les théorèmes précédents sont fondés sur des données trop abstraites pour qu'on puisse leur demander autre chose qu'une interprétation très générale des phénomènes, sans tenter une explication détaillée.

Une objection beaucoup plus grave vient des propriétés fondamentales de l'électricité, admises dans tout ce qui précède : ce qui est constant, dans le diélectrique, ce

n'est pas l'énergie, c'est la charge électrique totale d'une particule. Loin d'admettre que l'énergie électrique est invariable, nous avons calculé l'énergie potentielle d'un système électrisé, comme si elle était localisée dans toutes les parties du diélectrique. Nous ne pouvons donc plus considérer le diélectrique comme un corps incapable d'accroître son énergie.

Cette contradiction apparente a son origine dans les définitions de l'énergie potentielle. L'accroissement d'énergie, auquel s'applique le théorème de Clausius, est défini par le travail nécessaire pour modifier une trajectoire de points matériels en mouvements successifs; la partie potentielle de cet accroissement est, au signe près, le travail des forces appliquées à tous les points, $\Sigma(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)$. Au chapitre I, nous avons défini l'énergie potentielle d'un système par la valeur de la fonction φ, potentiel des forces. Ces deux définitions de l'énergie sont équivalentes, si elles s'appliquent à un système entier, complètement séparé de tout autre système sur lequel il puisse exercer des forces. Mais elles peuvent donner des résultats entièrement différents si elles s'appliquent à une fraction de système. Soient deux trajectoires de points en mouvement successif, A et B (*fig.* 9), exerçant l'une sur l'autre une force φ'_1. Si la trajectoire B se transporte en B′, le potentiel φ a passé de la valeur φ_1 à la valeur φ_2. L'énergie potentielle du groupe de points A, définie par le potentiel φ, a

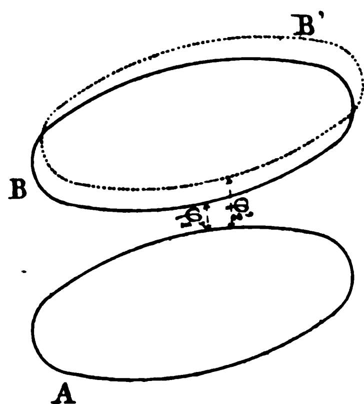


Fig. 9.

donc varié de $\varphi_2 - \varphi_1$. Cependant, si les points B se sont seuls déplacés, tandis que les points A demeurent sur la trajectoire initiale, aucun travail ne s'est exercé sur les points du groupe A dont l'énergie, selon la définition de Clausius, n'a pas varié.

Nous appellerons énergie acquise l'accroissement d'énergie d'un système de points en mouvement successif, selon la définition de Clausius. S'il n'y a pas d'énergie potentielle acquise, nous appellerons énergie potentielle empruntée l'accroissement du potentiel des forces; si φ_e est le potentiel des forces extérieures, et φ_i celui des forces intérieures, cet accroissement est $\delta\,(\varphi_e + 2\varphi_i)$. S'il y a une énergie potentielle acquise δP, l'énergie potentielle empruntée sera $\delta\,(\varphi_e + 2\varphi_i) - \delta P$.

Prenons la définition de Clausius, et appelons énergie totale la somme de l'énergie cinétique Σmv^2 et de l'énergie potentielle acquise. Il est conforme à l'expérience d'admettre que le diélectrique ne reçoit aucune énergie par le fait de l'électrisation des conducteurs voisins. Si, en effet, on déplace un conducteur électrisé, en l'éloignant d'un corps diélectrique, on ne constate jamais d'échauffement ni de refroidissement dans ce corps. Il faut donc que l'énergie de chaque particule du diélectrique n'ait jamais varié, ou bien que chaque particule, douée d'un surcroît d'énergie dans l'état électrique, l'ait cédé instantanément au reste du système en revenant à l'état neutre.

Cette dernière hypothèse, sans être absurde, est cependant la moins probable; car, à côté des diélectriques qui ne s'échauffent pas, on voit les conducteurs s'échauffer par le déplacement de l'électricité; il semble donc bien que les particules où existe un surcroît d'énergie dans l'état électrique ne peuvent pas la restituer instantanément au reste du système; si elles passent à un autre état d'équilibre électrique exigeant moins d'énergie, le surcroît dis-

ponible produit l'échauffement de la particule. Si le même échauffement ne se produit pas dans le diélectrique, c'est apparemment que l'énergie de chaque particule y est invariable.

Toute l'énergie acquise du système, au sens de Clausius, serait dans le conducteur, mais le diélectrique peut néanmoins posséder, par suite des charges voisines, de l'énergie potentielle empruntée, mesurée, pour chaque atome, par l'accroissement du potentiel $\varphi_e + 2\varphi_i$. Pour calculer l'énergie potentielle de l'ensemble d'un système électrisé, on peut, à volonté, faire le total de l'énergie acquise par chaque atome, ou faire le total des accroissements de $\varphi_e + 2\varphi_i$. C'est ce dernier calcul que nous avons supposé fait, à la fois pour le diélectrique et pour les conducteurs, quand nous avons admis que l'énergie potentielle du système était représentée par une fonction des densités électriques en tous les points, $\int K\sigma^2 dt$.

Pour justifier cette conception du diélectrique comme un système incapable de recevoir de l'énergie acquise, il nous faut montrer qu'elle entraîne, comme conséquence, deux propriétés fondamentales de l'électricité : invariabilité de l'énergie cinétique dans un système électrisé ; charge totale nulle, sur une particule diélectrique.

17. Invariabilité de l'énergie cinétique. — Dans un atome où l'énergie totale est invariable, l'énergie cinétique est également invariable.

Pour le démontrer, nous nous appuierons sur deux hypothèses :

1° Les mouvements de déformation des atomes sont extrêmement lents par rapport aux mouvements de circulation des points matériels de l'atome le long de leur trajectoire ; nous raisonnerons comme si les déformations étaient infiniment lentes ;

2° Il existe, dans chaque atome du diélectrique, au moins un point de la trajectoire assez éloigné des atomes voisins pour que les forces extérieures y soient négligeables.

Si un système en mouvement successif permanent passe, par une déformation infiniment lente, à un autre mouvement successif permanent, la variation de la force vive est la même pour tous les points de la trajectoire.

Soient en effet (x, y, z) les coordonnées, prises au temps t, d'un point matériel dont la situation sur la trajectoire est définie par un rang m à partir d'un point de repère fixe ; la force appliquée à ce point est (X, Y, Z). Tandis que le point matériel avance de dm, sa force vive augmente de

$$\begin{aligned} &\mathrm{X}dx + \mathrm{Y}dy + \mathrm{Z}dz = \\ &\mathrm{X}(m, t)\left(\frac{\partial x}{\partial m}\,dm + \frac{\partial x}{\partial t}\,dt\right) + \mathrm{Y}(m, t)\left(\frac{\partial y}{\partial m}\,dm + \cdots\right) + \cdots \\ &\qquad = \mathrm{X}(m, t)\left(\frac{\partial x}{\partial m} + \frac{\partial x}{\partial t}\frac{dt}{dm}\right)dm + \mathrm{Y}(m, t)\cdots \end{aligned}$$

Quand un autre point matériel passera au même rang, avec un retard T, la variation de force vive de ce point sera représentée par la même formule, où $\mathrm{X}, \frac{\partial x}{\partial m}, \frac{\partial x}{\partial t}, \frac{dt}{dm}$, $\mathrm{Y}, \ldots$, prendront les valeurs

$$\mathrm{X}(m, t + \mathrm{T}), \qquad \frac{dt}{dm}(m, t + \mathrm{T}), \text{ etc...}$$

Dans une déformation infiniment lente, chacune de ces fonctions peut être représentée, dans l'intervalle de temps $\mathrm{M}\theta$ d'une révolution autour de l'atome, par une fonction linéaire du temps :

$$\mathrm{X}_0 + \alpha t, \qquad \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_0 + \beta t, \qquad \left(\frac{\partial x}{\partial t}\frac{\partial t}{\partial m}\right)_0 + \gamma t, \qquad \mathrm{Y}_0 + \ldots, \text{ etc.}$$

Le travail exercé sur chaque point, à son passage en m, sera $(A + BT)\,dm$.

A chaque tour, A et B prennent les valeurs A_1, B_1; A_2, B_2; ..., A_p, B_p, et, après p tours, un point matériel a reçu à ses p passages au point m l'accroissement de force vive

$$[A_1 + A_2 + \dots + A_p + (B_1 + B_2 + \dots + B_p)T]\,dm.$$

L'accroissement total des forces vives après les p révolutions sera

$$\int dm\,[A_1 + A_2 + \dots + A_p] + T\int dm\,[B_1 + B_2 + \dots + B_p].$$

Il ne diffère que par le dernier terme de l'accroissement de force vive pris par le point initial, dont le retard est zéro. Pour le point dont le retard est $M\theta$, la différence devient

$$M\theta\int dm\,[B_1 + B_2 + \dots + B_p].$$

Or ce dernier point se confond avec le point initial; on a seulement déplacé de $M\theta$ l'origine des temps, et compté une révolution de moins au commencement, une de plus à la fin. Mais, pendant les révolutions du commencement et de la fin, les déformations sont infiniment petites relativement à celles d'une révolution quelconque, puisqu'on part de l'état permanent pour revenir à l'état permanent. On peut donc compter une de ces révolutions en plus ou en moins sans altérer le résultat. On aura donc

$$\int dm\,(B_1 + B_2 + \dots + B_p) = 0;$$

$\int (A_1 + A_2 + \dots + A_p)\,dm$ sera l'accroissement de force vive de chaque point matériel, quel que soit son rang.

La variation de l'énergie cinétique étant δV pour un

atome de M points, celle de chaque point sera

$$\delta(v^2) = \frac{1}{M}\delta V.$$

Si $V\theta$ est constant, on aura

$$V\delta\theta + \theta\delta V = 0,$$

ou

$$(1) \qquad V\theta\frac{\delta\theta}{\theta} + M\theta\delta(v^2) = 0.$$

Considérons un point de la trajectoire assez éloigné des atomes voisins pour que les forces extérieures y soient négligeables. En ce point, les forces intérieures, exercées à la distance r par les deux points contigus, sont représentées par $\varphi'(r)$, et la force vive est $v^2 = r\varphi'(r)$ (*).

En négligeant la courbure, on a

$$v^2 = \frac{r^2}{\theta^2} \qquad \text{et} \qquad \theta^2 = \frac{r}{\varphi'(r)}.$$

En introduisant ces valeurs dans la relation (1), il vient

$$\delta r\left[\frac{V\theta}{2}\left(\frac{1}{r} - \frac{\varphi''(r)}{\varphi'(r)}\right) + M\theta[\varphi'(r) + r\varphi''(r)]\right] = 0.$$

(*) Soit en effet ρ (*fig.* 10) le rayon de courbure ; chaque force $\varphi'(r)$ donnera une composante $\frac{r}{2\rho}\varphi'(r)$, dirigée suivant la normale à la trajectoire. Il n'y a pas d'autre force que celles qui sont exercées par les deux points voisins. La force normale est $\frac{r}{\rho}\varphi'(r)$ elle doit être égale à $\frac{v^2}{\rho}$. D'où

$$v^2 = r\varphi'(r).$$

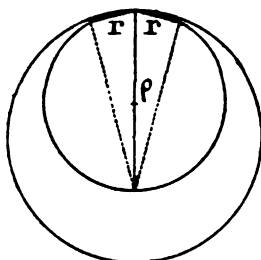


FIG. 10.

Cette équation, où n'entre que la seule différentielle δr, ne peut être satisfaite que pour $\delta r = 0$. Il en résulte que $\delta\theta$ et δV sont également nuls.

L'invariabilité de l'énergie cinétique n'est pas une propriété spéciale de la déformation électrique; c'est une propriété de l'atome diélectrique ou mauvais conducteur de la chaleur.

Cette propriété ne s'étendant pas aux conducteurs, il est possible que l'électrisation produise une variation d'énergie cinétique à la surface des conducteurs. Seulement cette variation sera, pour chaque atome, de même ordre de grandeur que la déformation électrique, et n'intéressera qu'un très petit nombre d'atomes, ceux du contact entre le conducteur et le diélectrique. Elle sera donc négligeable par rapport à la variation d'énergie potentielle, $\Sigma\delta(\varphi_e + 2\varphi_i)$, que nous calculerons plus loin, et qui intéresse tous les atomes du diélectrique.

En première approximation, l'ensemble d'un système électrisé n'aura pas gagné d'énergie cinétique.

18. Charge totale nulle sur un atome diélectrique. — Pour le calcul des charges, nous allons être obligés de tenir compte de la courbure des trajectoires. Il nous faut donc voir, au préalable, si l'invariabilité de l'énergie cinétique subsiste quand on cesse de négliger la courbure. α représentant le rapport de l'arc à la corde, entre deux points matériels consécutifs d'un atome, il nous faudra écrire $v^2 = \alpha^2 \frac{r^2}{\theta^2}$.

Si α peut être considéré comme constant, rien n'est changé au raisonnement du chapitre précédent; il cesserait, au contraire, d'être exact si la courbure pouvait varier au point de la trajectoire qui est soustrait aux actions extérieures. Nous ferons une hypothèse très admissible en négligeant les variations de courbure en

ce point soustrait à toute force extérieure, tandis que nous considérerons la courbure comme variable sur tout le reste de la trajectoire.

Dans ces conditions, où l'énergie cinétique de l'atome est constante, nous allons chercher l'expression de la charge électrique totale d'un atome.

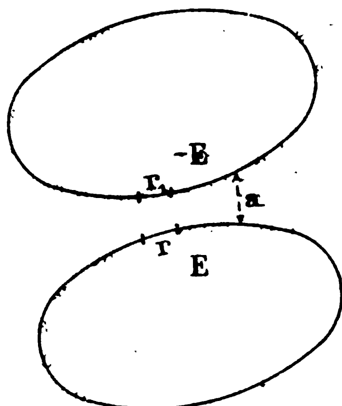


FIG. 11.

Considérons, dans un corps homogène, un arc d'atome, portant une charge E_r et l'arc opposé d'un atome voisin, avec la charge $-E$ (*fig.* 11). Appelons $\psi'(a)$ les forces réciproques, exercées par les deux atomes l'un sur l'autre, à la distance a; $\varphi'(r)$, les forces intérieures exercées, à la distance r, par les points d'un même atome; $\varphi'(r_1)$, les forces intérieures de l'autre atome.

La charge électrique est

$$E = \Sigma(v^2 - r\varphi') - \Sigma \frac{1}{2} a\psi'(a),$$

et sur l'arc opposé :

$$-E = \Sigma(v_1^2 - r_1\varphi_1') - \Sigma \frac{1}{2} a\psi'(a).$$

D'où, en retranchant les équations :

$$2E = \Sigma(v^2 - r\varphi') - \Sigma(v_1^2 - r_1\varphi_1'),$$

ou encore, en remplaçant les sommes Σ par leurs variations $\delta\Sigma$ à partir de l'état neutre,

$$2E = \delta\Sigma(v^2 - r\varphi') - \delta\Sigma(v_1^2 - r_1\varphi_1').$$

Sur chacun des arcs, cette différence δ est fonction de

la charge électrique qui a troublé l'état neutre. On peut donc écrire

$$\delta = AE + BE^2 + CE^3 + \ldots,$$
$$\delta_1 = - A_1E + B_1E^2 - C_1E^3 + \ldots;$$

d'où :

$$2E = \delta - \delta_1 = (A + A_1)E + (B - B_1)E^2 + \ldots$$

Les deux arcs appartenant à un corps homogène, on aura $A = A_1 = 1$. D'où

$$E = \delta\Sigma(v^2 - r\varphi') - BE^2 - \ldots$$

C'est-à-dire que la charge totale de l'atome, $\Sigma(E)$, sera égale à $\delta\Sigma(v^2 - r\varphi')$ (*), pourvu qu'on néglige les termes en E^2, E^3, etc., où entreraient les puissances supérieures de la charge d'un arc. Pour que la charge totale ΣE soit nulle, il faut que la somme $\delta\Sigma(v^2 - r\varphi')$, ayant une certaine valeur pour un arc d'atome, prenne une valeur d'ordre supérieur si on étend la somme Σ à un atome entier.

Fig. 12.

$\delta\Sigma(v^2)$ étant nul dans un diélectrique, il reste à calculer $\delta\Sigma(r\varphi')$.

Il faut évidemment tenir compte des variations de courbure, sinon δr serait nul en même temps que δv. Si ω est le demi-angle (*fig.* 12) compris entre deux points de la trajectoire, on a

$$v\theta = r\frac{\omega}{\sin\omega} = \frac{r}{1 - \frac{\omega^2}{6}},$$

$$\delta r + v\theta\frac{\omega\delta\omega}{3} = 0,$$

$$\delta(\Sigma r\varphi') = \Sigma[(\varphi' + r\varphi'')\delta r] = -\Sigma\frac{r\omega(\varphi' + r\varphi'')\delta\omega}{3\left(1 - \frac{\omega^2}{6}\right)}.$$

(*) Il faut bien remarquer que $\varphi'(r)$ ne représente ici que les forces intérieures de l'atome, contrairement aux notations du paragraphe 10.

Si $\frac{r\omega(\varphi' + r\varphi'')}{3\left(1 - \frac{\omega^2}{6}\right)}$ avait une valeur invariable A_1 pour tout l'arc de l'atome, la somme $\Sigma A\delta\omega = A\Sigma\delta\omega$ serait nulle, puisque $\Sigma\omega$ est toujours 2π. A serait constant sur tout l'atome, si les forces extérieures à l'atome étaient nulles. A se rapprochera d'autant plus d'une valeur constante que les forces extérieures à l'atome seront plus petites par rapport aux forces intérieures, exercées entre points contigus d'un même atome. Nous n'avons aucun moyen de connaître quelle est l'importance relative des forces intérieures et extérieures; l'hypothèse qui semble le mieux rendre compte des propriétés du diélectrique est celle où les forces extérieures seraient très petites et où le coefficient A serait sensiblement constant.

Posons $A = A_0 + \varepsilon$; $\frac{\varepsilon}{A}$ est de même ordre de grandeur que $\frac{\delta\omega}{\omega}$. La charge d'un arc d'atome est

$$\int A\delta\omega = \int A_0\delta\omega + \int \varepsilon\delta\omega,$$

et l'on peut négliger, comme très petit, le second terme.

Pour un atome entier, le terme $\int A_0\delta\omega$ disparaît, et il ne reste que $\int \varepsilon\delta\omega$, de même ordre de grandeur que le terme précédemment négligé dans la charge d'un arc. La charge totale de l'atome sera donc d'un ordre de grandeur inférieur à la charge d'un arc. On peut la considérer comme nulle.

19. **Expression de l'énergie potentielle.** — Il reste enfin à rendre compte de la dernière des propriétés fondamentales par lesquelles nous avons caractérisé l'électricité :

tandis que l'énergie cinétique reste invariable, l'énergie potentielle d'un corps électrisé est une fonction des charges, de la forme ΣKE^2.

Il s'agit donc de calculer la variation de l'énergie potentielle $\Sigma\delta(\varphi_e + 2\varphi_i)$, résultant des charges sur un atome du diélectrique.

Soit r la distance de deux points consécutifs exerçant l'un sur l'autre l'attraction $\varphi'(r)$. Nous admettrons que les attractions exercées entre points non contigus sont négligeables, ou nous les comprendrons dans les forces extérieures (X, Y, Z) s'exerçant sur un point (x, y, z) et donnant une composante F_t tangentielle à la trajectoire.

Les deux points contigus exerceront sur le point considéré des forces tangentielles à la trajectoire, $\varphi'(r)$, $\varphi'(r + \Delta r)$, dont la résultante est

$$\varphi'(r + \Delta r) - \varphi'(r) = \Delta r\varphi''(r).$$

r est un paramètre relatif au point de rang m; $r + \Delta r$ se rapporte au point de rang $m + 1$. On aura donc.

$$\Delta r = \frac{dr}{dm} = \theta\,\frac{dr}{dt}.$$

La résultante des forces tangentielles, exercées par les deux points contigus est donc $\theta\varphi''(r)\frac{dr}{dt}$, et l'accélération du point matériel est :

$$\frac{dv}{dt} = \theta\varphi''(r)\,\frac{dr}{dt} + F_t.$$

En multipliant par $vdt = ds = \frac{r}{\theta}\,dt$, il vient

$$vdv = r\varphi''(r)dr + F_t ds$$

et, en intégrant le long d'un arc (0-1),

$$v^2 - v_0^2 = 2(r\varphi' - \varphi) - 2(r_0\varphi_0' - \varphi_0) + 2\int_0^1 F_t ds.$$

Si toutes les forces extérieures ont un potentiel ψ, on a $\int_0^1 F_t ds = \psi_0 - \psi_1$.

En appliquant la même relation aux points correspondants du même atome, après la déformation électrique, et retranchant les deux équations, on obtient une relation entre les variations δ des divers éléments relatifs aux deux points 0 et 1.

$$\delta(v^2 - 2r\varphi' + 2\varphi + 2\psi) = \delta(v_0^2 - 2r_0\varphi_0' + 2\varphi_0 + 2\psi_0) + C^{te},$$

pour toute la trajectoire.

En un point où il ne s'exerce aucune force extérieure, $\delta\psi$ est nul. La variation constante se réduit, en ce point, à :

$$\delta(v^2 - 2r\varphi' + 2\varphi).$$

Or, nous avons vu qu'en ce point v et r ne varient pas ; δ est donc aussi nul au même point, et, par suite, sur toute la trajectoire. Il reste la relation

$$\delta(r\varphi' - \varphi - \psi) = 0.$$

L'accroissement de l'énergie potentielle de l'atome, $\Sigma\delta(2\varphi + \psi)$, est donc égal à

$$\Sigma\delta(r\varphi' + \varphi) = \Sigma\,[(2\varphi' + r\varphi'')\,\delta r].$$

Comme dans le calcul de la charge totale, nous remarquerons que δr s'annule, si on ne tient pas compte des variations de courbure de l'arc. L'énergie potentielle, due aux charges, est donc nulle, si on se contente d'une première approximation.

Pour tenir compte de la courbure, il nous faut, comme pour le calcul des charges, exprimer δr en fonction de $\delta\omega$:

$$\delta r = -\frac{r\omega}{3}\frac{\delta\omega}{1-\frac{\omega^2}{6}}.$$

L'énergie potentielle sera donc représentée par :

$$\Sigma\frac{r\omega}{3\left(1-\frac{\omega^2}{6}\right)}(2\varphi' + r\varphi'')\delta\omega.$$

Cette expression est de même ordre de grandeur que la charge totale de l'atome, qui est égale à

$$\Sigma\frac{r\omega}{3\left(1-\frac{\omega^2}{6}\right)}(\varphi' + r\varphi'')\delta\omega.$$

Si la charge totale est nulle, aux termes en E^2 près, l'énergie potentielle ne renfermera pas non plus de terme en E, et se réduira à un terme en KE^2 pour une charge E sur une des faces de l'atome. Elle passera donc par un minimum en s'annulant; ce minimum correspond à l'état stable, c'est-à-dire à l'état neutre. Tous les atomes du diélectrique passeront simultanément par l'état neutre, avec énergie potentielle minima, si le diélectrique est homogène. L'énergie totale du diélectrique sera de la forme $K\int E^2 d\tau$.

Il ne doit plus en être de même dès que cesse l'homogénéité du système. Au contact de deux corps différents, il n'y a aucun motif de croire que les deux atomes voisins atteignent en même temps le minimum d'énergie potentielle. Il s'introduira donc, dans l'expression de l'énergie potentielle, des termes linéaires en E, relatifs à ces surfaces de contact; il y en aura pour le contact des conducteurs avec les diélectriques, de même que nous avons

déjà admis une variation de l'énergie cinétique à la surface des conducteurs.

C'est seulement en négligeant les termes de surface que l'énergie électrique se réduit à l'énergie potentielle des diélectriques, et prend la forme $K\int \sigma^2 d\tau$.

La variation linéaire de l'énergie cinétique à la surface des conducteurs électrisés donne raison du fait que les charges ne peuvent pas se propager à travers les diélectriques. Un corps mauvais conducteur de la chaleur peut, sans s'échauffer, transmettre de la chaleur par rayonnement : il a reçu du travail et en a fourni, sans que son énergie propre ait varié ; l'énergie potentielle transmise s'est transformée en énergie cinétique, au point où les rayons ont été absorbés ; en aucun point il n'y a diminution d'énergie cinétique. Au contraire, dans un système électrisé, si la charge se déplace, il faut qu'elle diminue à la surface de certains conducteurs, pour s'accroître sur d'autres. Il y aura donc des points où l'énergie cinétique diminuera, puisqu'elle renferme un terme linéaire en E. Nous avons posé en principe que l'énergie cinétique ne peut pas diminuer dans l'ensemble d'un système ; s'il y a diminution sur un point, il faut qu'il y ait compensation sur un autre point. Nous pouvons ajouter que cette compensation doit se produire en un point très voisin de celui qui a subi une perte. Le principe est que les mouvements se produisent dans le sens des forces, et on ne doit faire état que des forces sensibles au point considéré, c'est-à-dire des forces exercées sur des points très voisins. La variation de charge, entraînant une perte d'énergie cinétique, devra être compensée par une variation inverse, en un point très voisin : les charges ne pourront se transmettre que de proche en proche. Dès lors elles ne pourront pas se transmettre à travers les diélectriques, dont chaque atome a une charge totale invariablement nulle.

IV

LA PILE

20. **Énergie électrique dans la pile et l'électrolyse.** — L'électricité peut être produite dans les piles, qui établissent, entre leurs pôles, une différence de potentiel; si les deux pôles sont réunis par un conducteur extérieur, l'électricité passe d'un pôle à l'autre, et la pile fournit les charges nouvelles, nécessaires pour entretenir entre les deux pôles la différence constante de potentiel. Si H est cette différence, i le rapport $\frac{E}{t}$ de l'électricité débitée au temps, l'énergie potentielle disponible à l'extérieur est HE ou, par unité de temps, Hi. Cette énergie est fournie par la réaction chimique qui se produit dans la pile.

Soient ΔU, ΔV, les pertes d'énergie totale et cinétique subies par les corps après réaction dans la pile, à une température T que nous supposerons uniforme. L'énergie totale perdue ΔU a nécessairement passé à l'extérieur, soit comme énergie électrique EH, soit comme chaleur $\Delta U - EH$. A la température T, l'énergie cinétique gagnée par l'extérieur est

$$\frac{\Delta U - EH}{MT}.$$

Pour que la transformation soit possible, il faut que cette énergie cinétique gagnée par l'extérieur soit tout au moins égale à la perte ΔV subie par les corps en réaction :

$$\frac{\Delta U - EH}{MT} \geqq \Delta V,$$

$$P = EH \leqq \Delta U - MT\Delta V.$$

ΔU est la chaleur de réaction, mesurée au calorimètre ; $M\Delta V$ échappe aux mesures directes.

Supposons maintenant qu'on décompose par électrolyse le produit de la réaction, qui s'est formé dans la pile. Dans la réaction inverse, ΔU, ΔV seront des gains d'énergie, acquis aux corps après réaction, et l'énergie électrique EH sera fournie à la réaction au lieu de lui être empruntée. La chaleur empruntée à l'extérieur sera donc $\Delta U - EH$, et l'on aura cette fois la condition

$$\frac{\Delta U - EH}{MT} \leqq \Delta V,$$
$$P = EH \geqq \Delta U - MT\Delta V.$$

L'expérience nous apprend que la quantité d'électricité produite par une pile ou consommée par l'électrolyse est proportionnelle au poids des corps ayant réagi. Les pertes ou gains d'énergie ΔU ou ΔV sont aussi proportionnels au poids des réactifs transformés. Le rapport

$$\frac{\Delta U - MT\Delta V}{E}$$

sera constant,

Il y aura donc pour la différence de potentiel H une limite $\frac{\Delta U - MT\Delta V}{E}$, limite supérieure dans la pile, limite inférieure dans l'électrolyse. Si, pour une réaction donnée alimentant une pile, la différence de potentiel entre les pôles est la même que pour l'électrolyse inverse, cette différence de potentiel est égale à la limite commune. La pile est alors réversible.

Nous ne croyons pas que ce cas de réversibilité parfaite se produise dans aucune pile. Mais on ne doit pas en conclure qu'il n'y a pas de réaction réversible : la chaleur dissipée dans le circuit extérieur de la pile ou dans les courants intérieurs, les réactions secondaires qui

accompagnent la réaction principale de la pile, sont probablement les causes de l'imparfaite réversibilité.

A défaut d'une limite commune atteinte dans la pile et l'électrolyse, on peut mesurer la valeur de $\frac{\Delta U - MT\Delta V}{E}$, au moyen d'une pile à circuit ouvert. Une différence de potentiel H s'établit entre les deux conducteurs formant les pôles, et la réaction s'arrête. Toute réaction nouvelle accroîtra l'énergie cinétique du système de $\frac{\Delta U - EH}{MT} - \Delta V$; la réaction se continuera donc tant que l'on n'aura pas $H = \frac{\Delta U - MT\Delta V}{E}$.

Si le potentiel de la pile à circuit ouvert diffère très peu du potentiel à circuit fermé, celui-ci est très près de la limite, et l'on peut en conclure que la réaction est réversible. C'est bien ce qu'on observe dans les piles; et d'ailleurs la valeur fixe de la différence de potentiel, dans les piles à circuit fermé, indique bien que H est déterminé par une égalité, et non pas seulement limité par une inégalité. Il semble donc que les phénomènes de la pile et de l'électrolyse sont toujours réversibles.

21. **Différence de potentiel au contact.** — Une objection se présente : la formule ci-dessus, donnant la différence de potentiel des deux pôles d'une pile, suppose qu'une réaction peut se produire dans la pile. Or des différences de potentiel, mesurables à l'électromètre, s'établissent par le simple contact de deux métaux, sans qu'aucune réaction chimique se manifeste en aucun point de ces métaux.

Pour éclaircir cette contradiction apparente, il faut d'abord remarquer une différence profonde entre les deux phénomènes. Si on relie par un conducteur les deux pôles d'une pile, la différence de potentiel détermine un courant, manifesté par un dégagement de chaleur dans le fil. Il

n'y a pas seulement différence de potentiel mesurable à l'électromètre, il y a aussi force électromotrice décelée par le voltamètre ou le galvanomètre, il y a une cause capable de déterminer un mouvement d'électricité.

Rien de pareil ne se produit si on relie par un conducteur les extrémités de deux lames métalliques en contact. Il est vrai que l'absence de courant, dans ce cas, peut s'expliquer par la loi des contacts successifs : la somme algébrique des différences de potentiel au contact, dans une chaîne métallique fermée, est toujours nulle. Cependant cette loi des contacts successifs n'est plus vraie, si des liquides sont intercalés dans la chaîne fermée, par exemple dans les piles. Or, dans un circuit fermé de plusieurs métaux (à température uniforme), avec un liquide intercalé, s'il passe un courant, ce n'est jamais pour produire une électrolyse ; le liquide se comporte toujours comme une pile qui fournit de l'énergie électrique, jamais il n'absorbe de l'énergie fournie par le courant. Il semble donc bien que le courant n'a pas été produit en dehors du liquide, qu'il n'y a pas de force électromotrice au contact de deux métaux.

Entre les différences de potentiel dues à la pile ou au voltamètre et celles qui se produisent au contact des métaux, une autre différence apparaît, dans les dégagements ou absorptions de chaleur au passage des courants. Si H est la différence de potentiel aux deux pôles d'un voltamètre, le passage dans le voltamètre d'une quantité E d'électricité absorbe une quantité d'énergie HE ; on la retrouve en chaleur ou en énergie absorbée par la réaction chimique. A travers une soudure de deux métaux, produisant une différence de potentiel H, le dégagement de chaleur est bien inférieur à HE ; on ne constate que l'effet Peltier, qui est, par exemple pour un couple fer-zinc, 200 fois plus faible que la valeur EH. A certaines températures, l'effet Peltier s'annule et change

de signe, ce qu'on n'observe pas simultanément pour la différence de potentiel au contact.

Il n'y a donc, au contact de deux métaux, rien d'analogue à la force électromotrice d'une pile. L'examen des conditions d'équilibre va nous montrer que la cause du phénomène est toute différente.

Rappelons la définition du potentiel. P étant l'énergie potentielle en un point, $\frac{\partial P}{\partial E} = H$ est le potentiel en ce point.

Nous avons démontré que le potentiel est constant dans toute l'étendue d'un corps conducteur, où l'électricité peut librement se déplacer, sans variation d'énergie cinétique. La démonstration est valable pour un corps conducteur hétérogène comme pour un corps homogène. Il ne peut pas exister de différence de potentiel entre deux conducteurs au contact, sinon l'électricité passerait immédiatement de l'un à l'autre, avec dégagement de chaleur. Il ne peut pas exister de force électromotrice dans un état d'équilibre stable; et cet état stable se produit nécessairement quand les corps au contact sont conducteurs. Les attractions entre métaux différents au contact, que l'on décèle à l'électromètre, mesurent donc autre chose qu'une différence de potentiel, si l'on s'en tient à la définition du potentiel :

$$\frac{\partial P}{\partial E} = H.$$

Mais alors qu'est-ce que l'effet Peltier? A la soudure de deux métaux, le passage du courant occasionne une absorption de chaleur qE, c'est-à-dire que les corps extérieurs perdent une quantité de chaleur qE, et, par suite, une quantité d'énergie cinétique $\frac{qE}{MT}$. L'ensemble du système ne pouvant pas perdre d'énergie cinétique, il est

nécessaire que les conducteurs en aient gagné au moins la même quantité $\frac{qE}{MT}$; et, comme l'effet Peltier est réversible, ils ont gagné exactement $\frac{qE}{MT}$. Nous devons donc conclure que, contrairement au principe admis en première approximation au paragraphe 2, le déplacement de l'électricité d'un conducteur à l'autre fait varier l'énergie cinétique d'une quantité proportionnelle à la charge transmise. Il ne semble pas que cette variation résulte d'un phénomène chimique, analogue à l'électrolyse, qui se produirait dans la soudure; car celle-ci ne subit pas d'altération sensible après une durée indéfinie de passage du courant. C'est donc la charge même du conducteur qui est une cause de variation de l'énergie cinétique proportionnelle à E, et différente selon les métaux.

Il nous faut interpréter ces deux faits expérimentaux :

Attractions entre métaux au contact, sans différence de potentiel vraie ;

Variation d'énergie cinétique proportionnelle aux charges.

22. **Interprétation de la différence de potentiel au contact.** — Revenons à la théorie de la distribution de l'électricité sur les conducteurs, et rappelons-nous que nous avons considéré des conducteurs homogènes et tenu pour négligeable l'énergie potentielle localisée à la surface des conducteurs, par rapport à celle qui a pour siège le diélectrique. Or nous nous trouvons en présence d'un phénomène d'attraction électrique, qui paraît lié à des actions de contact entre conducteurs différents, ou entre conducteurs et diélectriques. Nous pouvons donc nous demander s'il est légitime, dans l'examen de ce phénomène, de continuer à négliger l'énergie potentielle à la surface des conducteurs. Nous allons reprendre la ques-

tion en rétablissant ces termes de surface dans l'expression de l'énergie potentielle. Nous avons considéré une intégrale de volume $\int K\sigma^2 dt$, représentant l'énergie du diélectrique. Il faut y ajouter une intégrale de surface $\int cf(\sigma)\, d\omega$, où c sera un coefficient relatif au métal du conducteur, et σ la densité électrique sur l'élément de surface $d\omega$.

Nous avons admis que l'énergie de chaque particule diélectrique, voisine de son minimum, était proportionnelle à σ^2; et, après avoir déterminé la fonction E, nous avons justifié cette hypothèse pour un diélectrique homogène. Mais cette vérification ne s'applique plus au cas du contact entre un conducteur et un diélectrique. Les atomes en contact n'étant plus égaux, leur énergie potentielle ne passe plus par son minimum, quand le système entier atteint l'état stable; c'est une fonction quelconque de la charge $f(\sigma)$; en première approximation, on peut la remplacer par $\sigma \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma}\right)_0$. Les termes de surface seront donc

$$\int c\sigma d\omega.$$

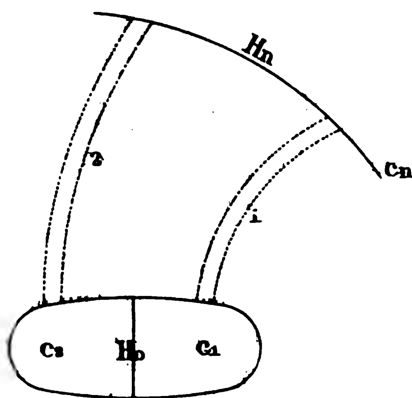


Fig. 13.

Il faudrait ici tenir compte également de l'énergie cinétique prise par les atomes de surface d'un conducteur électrisé, comme nous l'avons vu au paragraphe 7. Mais nous la négligerons provisoirement pour simplifier le problème.

Considérons, comme au paragraphe 6, des tubes d'induction entre deux conducteurs (*fig.* 13). L'énergie potentielle des éléments d'un tube est

$$K\int_1 \sigma^2 dl d\omega + c_1\sigma_1 d\omega_1 + c_n\sigma_n d\omega_n = Ke^2\int_1 \frac{dl}{d\omega} + (c_1 - c_n)e.$$

Donnons aux surfaces $d\omega_1$, $d\omega_n$ des suppléments de charges δe et $-\delta e$. L'énergie potentielle s'accroîtra de

$$\left(2Ke\int_1 \frac{dl}{d\omega} + c_1 - c_n\right)\delta e = \left(2K\int_1 \sigma dl + c_1 - c_n\right)\delta e.$$

Une variation virtuelle qui fera passer la charge δe du tube 2 au tube 1 fera perdre au tube 2 l'énergie potentielle $\delta e\left(2K\int_2 \sigma dl + c_2 - c_n\right)$.

Pour que la variation totale soit nulle, il faut qu'on ait, pour tous les tubes d'induction, une valeur constante de $2K\int \sigma dl + c_1 - c_n$.

Si H_0, H_n sont les potentiels $\frac{\partial P}{\partial E}$ des deux conducteurs c_n et (c_1, c_2), $H_n - H_0$ est constant, et l'on pourra poser :

$$\int \sigma dl + \frac{c_1 - c_n}{2K} = \frac{1}{4\pi}(H_n - H_0),$$

$$\int \sigma dl = \frac{1}{4\pi}\left[\left(H_n + 4\pi\frac{c_n}{2K}\right) - \left(H_0 + 4\pi\frac{c_1}{2K}\right)\right].$$

Comme dans le cas des conducteurs homogènes, il existe une fonction H, ayant pour dérivée $\frac{\partial H}{\partial l} = 4\pi\sigma$, satisfaisant par conséquent à l'équation de Poisson, et prenant une valeur constante à la surface de chaque conducteur. Seule-

ment cette valeur constante n'est pas H_0, le potentiel vrai ; ce sera un potentiel fictif $H_0 + 4\pi \frac{c_1}{2K}$, et ce potentiel fictif ne sera plus le même pour les corps 1 et 2, appartenant au même conducteur. Il y aura, entre ces deux corps, une différence de potentiel fictive $4\pi \frac{c_1 - c_2}{2K}$. Moyennant cette différence de potentiel fictive, la loi de Coulomb continuera de représenter la distribution électrique. L'énergie électrique du système n'est plus correctement représentée par $\frac{1}{8\pi}\int \left(\frac{dH}{dl}\right)^2 d\tau$, puisqu'il y a en plus des termes en $c\sigma d\omega$; mais ceux-ci ne varient pas, dans un déplacement virtuel d'un point du conducteur, sans modification des charges. On peut donc n'en pas tenir compte dans le calcul des forces, et procéder comme si l'énergie du système était encore représentée par $\frac{1}{8\pi}\int \left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)^2 d\tau$; il en résulte que la pression électrique, appliquée en chaque point, est $\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)^2$.

Si donc on mesure à l'électromètre les attractions exercées sur le système, et si l'on applique aux mesures les formules tirées de la loi de Coulomb, on ne pourra tirer du calcul le potentiel vrai de chaque conducteur, mais seulement la fonction H ; on trouvera une différence constante entre les chiffres relatifs aux conducteurs 1 et 2. Cette différence n'est qu'un terme de correction à appliquer à la loi de Coulomb, quand cette loi ne figure plus exactement la distribution électrique.

Si on conserve à la fonction H le nom de potentiel, une différence entre les valeurs des dérivées $\frac{\partial P}{\partial E}$ méritera seule le nom de force électromotrice. Si on continue d'appeler

potentiel la dérivée $\frac{\partial P}{\partial E}$, on devra dire qu'il existe une différence de potentiel fictive entre deux métaux en contact.

La loi des contacts successifs s'explique aisément; la différence $c_1 - c_2$ entre toujours de même dans les conditions d'équilibre, quels que puissent être les conducteurs interposés.

Remarquons que les valeurs de c doivent dépendre de la nature du diélectrique en contact avec le métal; le paramètre K, relatif au diélectrique, entre explicitement dans l'expression de $H_2 - H_1$. La différence de potentiel au contact doit donc dépendre non seulement des deux métaux, mais encore du diélectrique qui les enveloppe; c'est ce que vérifie l'expérience.

23. **Effet Peltier.** — Il nous est maintenant facile de traiter le cas général où l'on cesse de négliger la variation d'énergie cinétique produite par la charge électrique à la surface d'un conducteur. C'est une fonction quelconque de la charge, qui sera représentée, en première approximation, par une formule linéaire ae, a étant un coefficient caractéristique des corps en contact.

La condition générale d'équilibre stable est que la variation $\Delta U - MT\Delta V$ soit nulle dans tout le système. Si la température T est uniforme, la condition

$$dU - MTdV = 0$$

correspond au minimum de la fonction

$$U - MTV = P + V(1 - MT).$$

Comme V est invariable dans le diélectrique :

$$\delta[P + (1 - MT) V]$$

s'y confond avec δP.

L'accroissement de $P + (1 - MT)V$, dû aux charges dans le diélectrique, pourra être représenté par $K\int \sigma^2 d\tau$; à la surface des conducteurs, ce sera :

$$[c_1 + a_1(1 - MT)]\sigma d\omega.$$

On retombe donc exactement sur les formules précédentes, à cela près que les coefficients c sont remplacés par $c + a.(1 - MT) = \gamma + \alpha T$.

Les potentiels fictifs H_1, H_2, mesurables à l'électromètre, de deux conducteurs au contact, seront liés par la relation

$$H_1 - H_2 = \frac{4\pi}{2K}[\gamma_1 - \gamma_2 + T(\alpha_1 - \alpha_2)].$$

D'autre part, nous avons vu que l'effet Peltier dépendait de la variation d'énergie cinétique due au passage d'une charge d'un conducteur à l'autre. L'accroissement d'énergie cinétique est $(a_2 - a_1)e$, pour le transport d'une charge e du corps 1 au corps 2. Pour que les corps voisins subissent une perte égale d'énergie cinétique, ils doivent céder une quantité de chaleur

$$MT(a_2 - a_1)e = T(\alpha_1 - \alpha_2)e;$$

c'est la chaleur absorbée par l'effet Peltier.

Les coefficients K, γ, α peuvent dépendre de la température du système; cependant supposons-les peu variables, de sorte que la différence de potentiel au contact, $H_2 - H_1$, ne dépende de la température que par la présence explicite de T. On aura :

$$\frac{\partial(H_2 - H_1)}{\partial T} = \frac{4\pi}{2K}(\alpha_2 - \alpha_1).$$

Le coefficient de l'effet Peltier, $T(\alpha_2 - \alpha_1)$, peut alors être mis sous la forme de Lorentz :

$$\frac{2K}{4\pi} T \frac{\partial(H_2 - H_1)}{\partial T},$$

formule qui serait inexacte si les variations de K, γ, α, en fonction de T, cessaient d'être négligeables.

Si la température de tout le système n'est pas uniforme, $dU - MTdV$ n'est plus la différentielle exacte d'une fonction $U - MTV$. Les conditions d'équilibre précédentes ne s'appliquent plus.

Dans un circuit de deux métaux dont les deux soudures sont à température différente, l'équilibre est impossible. En effet, une variation virtuelle de charge, passant du métal 1 au métal 2, à travers une soudure à température T, produit une augmentation d'énergie cinétique $(a_2 - a_1)\,e$, compensée par une absorption de chaleur $(a_2 - a_1)\,e\,MT$. Le conducteur a donc consommé une quantité équivalente d'énergie; il faut que le transport de la charge e exige une dépense d'énergie totale $(a_2 - a_1)\,eMT$, et, par suite, une dépense d'énergie potentielle $(a_2 - a_1)\,e\,(MT - 1)$.

La perte d'énergie potentielle du métal 1 est $\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_1 e$, le gain du métal 2 est $\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_2 e$. On aura donc :

$$\left|\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_2 - \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_1\right| e = (a_2 - a_1)(MT - 1)\,e.$$

Pour que l'équilibre s'établisse, il doit donc exister entre les deux métaux une différence effective de potentiel mesurée par $(a_2 - a_1)\,(MT - 1)$. A l'autre soudure, la différence de potentiel nécessaire à l'équilibre est $(a_2 - a_1)\,(MT' - 1)$, si toutefois a_2 et a_1 sont indépendants de la température.

Dans cette hypothèse, le transport de l'électricité, à l'intérieur du conducteur 1, ne produit aucune variation d'énergie cinétique; il n'y a pas d'effet Thomson, et l'équilibre électrique exige un potentiel constant tout le long du conducteur 1, quelle que soit la température.

Les potentiels étant les mêmes aux deux extrémités

d'un même métal, les différences de potentiel ne peuvent pas être différentes aux deux soudures. Pour que l'équilibre s'établisse, il faut qu'on intercale dans le circuit une force électromotrice additionnelle égale à

$$(a_1 - a_2)\,M(T' - T) = (\alpha_2 - \alpha_1)(T' - T),$$

et le système des deux soudures produit dans le circuit une force électromotrice $(\alpha_2 - \alpha_1)(T - T')$.

Cette proportionnalité à la différence de températures $T - T'$ n'est pas vérifiée par l'expérience. Il faut donc en conclure que α_2, α_1 ne sont pas indépendants de la température ; l'effet Thomson se produira par la variation de température dans un même métal.

Le déplacement d'une charge e produit une variation d'énergie cinétique $e\frac{\partial a}{\partial T}dT$, qui devra être compensée par une absorption de chaleur $eMT\frac{\partial a}{\partial T}dT$; l'équilibre exigera donc, pour une variation de température dT, une variation de potentiel

$$(MT - 1)\frac{\partial a}{\partial T} = -T\frac{\partial \alpha}{\partial T} - \frac{da}{dT}.$$

La force électromotrice totale d'un circuit de deux métaux sera donc :

$$\int_{T'}^{T}\left(T\frac{\partial \alpha_1}{\partial T}dT + \frac{da_1}{dT}dT\right) + (T\alpha_{2_T} + a_{2_T}) - (T\alpha_{1_T} + a_{1_T})$$

$$+\int_{T}^{T'}\left(T\frac{\partial \alpha_2}{\partial T} + \frac{da_2}{dT}\right)dT + (T'\alpha_{1_{T'}} + a_{1_{T'}}) - (T'\alpha_{2_{T'}} + a_{2_{T'}})$$

$$= \int_{T'}^{T} T\left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial T} - \frac{\partial \alpha_2}{\partial T}\right)dT + T(\alpha_{2_T} - \alpha_{1_T}) - T'(\alpha_{2_{T'}} - \alpha_{1_{T'}}).$$

On a en intégrant par parties :

$$\int_{T'}^{T} T \frac{\partial \alpha_1}{\partial T} dT = T\alpha_{1_T} - T'\alpha_{1_{T'}} - \int_{T'}^{T} \alpha_1 dT.$$

En tenant compte de cette relation, la force électromotrice totale du circuit prend la forme

$$\int_{T'}^{T} (\alpha_2 - \alpha_1)\, dT.$$

Elle ne dépend que des limites T et T′, non de la distribution des températures dans le circuit. Elle n'est pas, en général, proportionnelle à T — T′. S'il n'y a qu'un seul métal, la force électromotrice totale s'annule toujours, quelles que soient les températures.

Dans ce dernier cas, l'équilibre électrique est possible. Mais il est probable que les variations de K, α, γ introduisent des différences de potentiel apparentes entre les différents points d'un conducteur. Il nous est impossible de les calculer par les méthodes précédemment appliquées au cas d'une température uniforme.

L'état stable, à température variable, ne correspond plus au minimum d'énergie potentielle. La condition d'équilibre est que ΔV soit nul. Si une variation virtuelle transforme en chaleur de l'énergie électrique, il faudra diviser par MT la quantité ainsi transformée, pour calculer la variation correspondante d'énergie cinétique; il faudra donc connaître la température du conducteur au point où se fera la transformation: par suite, savoir en quels points des conducteurs électrisés est localisée l'énergie acquise. Or nous n'avons évalué qu'indirectement le total de cette énergie acquise, en faisant la somme de l'énergie potentielle empruntée par le diélectrique. Nous ne sommes donc pas en mesure de calculer les différences de poten-

tiel apparentes résultant d'une inégalité de température entre deux conducteurs.

24. **Électricité de contact.** — Nous avons interprété au paragraphe 22 le phénomène connu sous le nom de différence de potentiel au contact, qui se mesure à l'électromètre; il n'a aucun rapport avec une charge électrique existant sur la surface de contact de deux métaux. Si l'on suppose qu'il existe une charge de contact, elle sera localisée sur la surface commune aux deux conducteurs, égale et de signe contraire pour chacun d'eux; elle n'exercera aucune induction sur les diélectriques; elle n'ajoutera et ne retranchera rien à la charge extérieure des conducteurs, qui seule induit les charges du diélectrique; elle ne pourra modifier la distribution extérieure. Aucun phénomène d'attraction ne pourra donc manifester son existence.

On ne peut davantage la déceler par l'électrisation de deux plateaux métalliques appliqués l'un sur l'autre, puis séparés. Les charges qu'on trouve sur ces plateaux pouvaient exister en tout point extérieur du conducteur, et se transporter sur les faces opposées des plateaux quand la séparation est déjà faite.

C'est uniquement sur des raisons théoriques que nous pouvons appuyer une opinion quant à la réalité de cette double couche d'électricité au contact.

Il est probable qu'il y a de l'électricité en tout point où les conducteurs ne sont pas homogènes. Si on prend pour terme de comparaison l'état d'un atome de corps conducteur dans l'intérieur d'une masse homogène, il n'y a aucune raison de croire que la valeur de $(v^2 - r\varphi')$ (*) soit la même, dans cet état-type, que pour les atomes de surface

(*) $\varphi'(r)$ représente ici uniquement les forces intérieures à une particule, suivant les notations du paragraphe 18.

face en contact avec un autre corps. Si cependant on admet que la somme $\Sigma\,(v^2 - r\varphi')$ garde, pour chaque arc d'atome, une valeur voisine de sa valeur normale dans l'intérieur d'une masse homogène, il en résulte que la charge de contact ne pourra être nulle. Cette charge est égale à

$$\Sigma\,(v_1^2 - r_1\varphi_1') - \Sigma\,(v_2^2 - r_2\varphi_2'),$$

chaque somme Σ ayant sensiblement la valeur caractéristique d'un des corps en contact. Σ_1 et Σ_2 auront généralement des valeurs différentes.

Quand deux plateaux de métal différent sont mis en contact, puis séparés, la charge qu'on constate sur les faces opposées des plateaux peut avoir, en tout ou en partie, pour origine, la charge existant probablement à la surface du contact. Mais on ne peut être certain que les deux charges oposées ne se recombinent pas partiellement avant que le contact ne soit entièrement supprimé. Si l'on admet que les deux plateaux restent en contact par de petites aspérités de la surface (*fig.* 14), avant la séparation complète, la distribution serait, dans cet instant final, celle d'un condensateur à lame d'air dans lequel on maintiendrait la différence de potentiel apparente, caractéristique des deux métaux (*fig.* 15). La charge des plateaux ne dépendrait donc que de l'épaisseur de la lame d'air à l'instant final. Elle n'aurait aucune relation avec la charge pendant le contact.

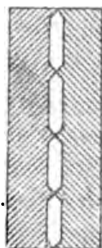


Fig. 14.

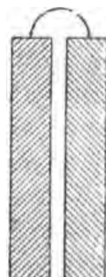


Fig. 15.

Si, au contraire, on suppose entre les deux plateaux un contact parfait, rompu instantanément, chaque plateau

conservera sa charge de contact, qui se répandra sur toute la surface du conducteur. Dans ce cas, il n'existera aucune relation entre la charge finale des plateaux et la différence de potentiel apparente, caractéristique des deux métaux.

Cette dernière hypothèse paraît seule pouvoir être envisagée quand il s'agit du contact de deux corps dont l'un au moins est isolant. Il n'y a plus de différence de potentiel au contact, puisque cette différence résultait de la distribution d'équilibre stable dans un système de conducteurs où l'électricité pouvait se déplacer librement. Mais l'idée que nous nous sommes précédemment faite du corps isolant semble en contradiction avec le fait d'une charge acquise par le diélectrique. Nous avons admis jusqu'ici que les diélectriques étaient formés de particules sur lesquelles la somme algébrique des charges restait toujours nulle. Pour interpréter le fait de l'électrisation par frottement entre deux corps dont l'un est isolant, il ne suffit pas d'admettre l'existence d'une charge électrique au contact; il faut, en outre, que la charge totale d'une particule diélectrique puisse prendre une valeur différente de zéro, c'est-à-dire que cette particule se comporte comme un petit conducteur.

Nous n'avons pu éclaircir le mécanisme de l'isolement électrique ; nous ne pouvons donc pas davantage connaître par quelle cause cet isolement peut se trouver supprimé dans une particule. On peut supposer que l'isolement disparait par un contact parfait des atomes, produit par la pression ou le frottement.

D'ailleurs le frottement n'est pas la seule cause qui peut annuler l'isolement d'un diélectrique. On sait que le même effet peut être produit par une flamme, ou par une étincelle électrique, ou par certaines radiations.

La charge résiduelle, gardée par les condensateurs, semble indiquer que le diélectrique même s'est chargé au

contact des conducteurs, et ne restitue sa charge qu'avec difficulté.

Si l'on considère surtout ce dernier phénomène, on est conduit à supposer qu'un diélectrique quelconque n'est pas parfaitement isolant à la surface de séparation avec le conducteur. Pour empêcher tout mouvement des charges électriques, il faudrait plusieurs couches superposées de diélectrique, isolants de plus en plus parfaits, à mesure qu'on s'éloigne du contact du conducteur. Le paramètre de surface c, qui entre dans l'expression de la différence de potentiel au contact, serait relatif à cette zone de transition entre le conducteur et le diélectrique parfait.

Cet isolement imparfait étant admis, l'électrisation par frottement s'explique aisément : deux particules hétérogènes quelconques se chargent au contact, comme deux petits plateaux métalliques; la charge totale des deux particules est nulle, puisqu'on ne leur a fourni aucune électricité extérieure, mais la charge de chacune est différente de zéro ; quand on sépare les deux particules, chacune conserve sa charge.

25. Mécanisme de l'électrolyse. — Le passage de l'électricité décompose certaines solutions et transporte aux deux électrodes les éléments décomposés. Il y a proportionnalité entre la quantité d'électricité débitée et la quantité de matière transportée. Les deux phénomènes sont donc intimement liés, l'électricité ne peut circuler dans la solution sans la matière (*).

D'autre part, la décomposition de la matière exige de l'énergie potentielle, que fournit le déplacement de l'élec-

(*) Nous écartons ici le cas de certains liquides conducteurs, où l'électricité se propage exactement comme dans un métal. Les deux modes de propagation peuvent se trouver plus ou moins associés dans un même liquide. Mais nous ferons abstraction de la conductibilité ordinaire, pour ne considérer ici que l'électrolyse.

tricité. Il semble donc que la force qui brise l'électrolyte soit analogue à la pression qui s'exerce à la surface d'un conducteur électrisé. Le diélectrique s'oppose au mouvement de l'électricité seule; il faut donc un déplacement virtuel de matière, pour entraîner un déplacement virtuel d'électricité. Ce déplacement virtuel d'électricité réduirait l'énergie potentielle du système; la matière tendra donc à prendre ce déplacement virtuel.

De même, dans l'électrolyse, un transport d'électricité d'une électrode à l'autre réduirait l'énergie potentielle. Mais le liquide n'est pas conducteur, et l'électricité ne peut se transporter que si des particules de matière circulent. Cette circulation de matière devra donc se poursuivre tant que la dépense d'énergie potentielle nécessaire à la transformation chimique demeurera inférieure à l'énergie potentielle rendue disponible par le transport d'électricité.

Mais d'où provient cette électricité transportée, liée aux particules de la matière décomposée?

Si les molécules du liquide étaient des conducteurs, on pourrait toujours supposer un déplacement virtuel d'électricité amenant une charge + E sur un des atomes formant la molécule, une charge — E sur un autre atome (*fig.* 16). Si ce petit conducteur se trouvait enveloppé dans un bain isolant, les charges électriques ne pourraient quitter la molécule, et le transport de ces charges aux deux électrodes exigerait la rupture de la molécule. L'électrolyse réaliserait donc deux déplacements virtuels successifs, tous deux possibles, et donnant finalement une

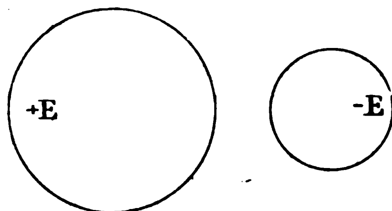


Fig. 16.

réduction d'énergie potentielle : 1° déplacement virtuel de l'électricité pour charger les atomes de la molécule; 2° rupture de la molécule et transport des deux éléments avec leur charge.

Mais cette interprétation suppose que les charges + E et — E sont absolument arbitraires. Si faible que soit la différence de potentiel H entre les électrodes, il y aura toujours une charge E suffisante pour que son transport aux électrodes, dissipant une énergie potentielle HE, suffise à déterminer la décomposition de la molécule en ses éléments. Il en résulterait qu'une force électromotrice, si faible qu'elle fût, pourrait toujours déterminer l'électrolyse; et le débit d'électricité, correspondant à la réaction chimique, serait inversement proportionnel à la différence de potentiel H aux électrodes, ce qui est contraire à l'expérience.

Il faut donc nous arrêter à l'hypothèse contraire, suivant laquelle la charge électrique, fixée sur chaque atome, et pouvant être transportée par lui aux électrodes, est une quantité constante.

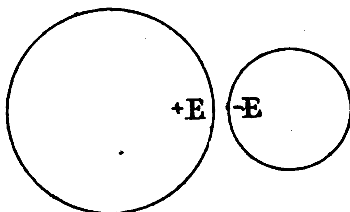


Fig. 17.

L'hypothèse la plus simple semble être que cette charge est l'électricité de contact existant nécessairement entre deux atomes hétérogènes (*fig.* 17).

Il faut admettre que le corps composé est dépourvu de toute électricité autre que la charge de contact. Chaque atome emportera sa charge, en se détachant de la molécule rompue. Mais, pour que l'électrolyse soit possible, il faut, en outre, que cette charge puisse passer de l'atome à l'électrode ; il faut donc que les atomes ne soient pas

absolument isolants, sans que le liquide cesse, pour cela, d'être mauvais conducteur.

S'il n'y avait qu'une molécule séparant les deux électrodes, le déplacement virtuel, qui porte un atome à chaque électrode, pourrait se concevoir sans intermédiaire (*fig.* 18). Mais, comme les électrodes se trouvent à grande distance, et que le déplacement virtuel ne peut être que très petit, on est obligé de supposer une série de décompositions et recombinaisons intermédiaires dans tout l'espace compris entre les électrodes (*fig.* 19).

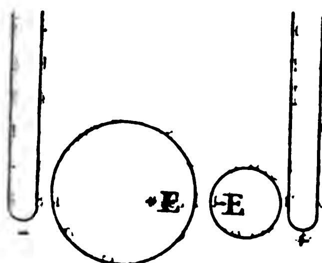


Fig. 18.

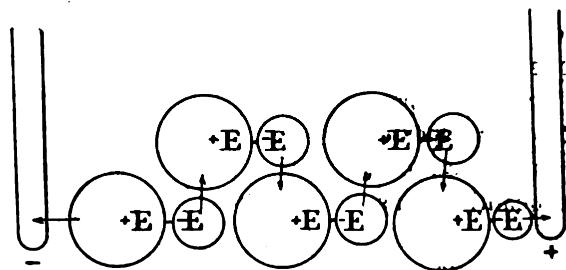


Fig. 19.

La force électromotrice nécessaire à l'électrolyse est donnée par la formule connue

$$H = \frac{\Delta U - MT\Delta V}{E}.$$

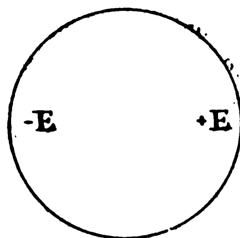
Si l'électrolyte est complexe et peut se rompre en plusieurs points, la rupture se fera vraisemblablement entre les deux atomes qui donnent la plus petite valeur

pour H. Cependant il est possible que la facilité de décharge des atomes électrisés sur l'électrode intervienne pour déterminer le point de rupture le plus aisé.

26'. **Mécanisme de la pile.** — Nous avons vu que l'énergie électrique dégagée par une pile avait pour valeur maxima $\Delta U - MT\Delta V$.

Mais l'énergie potentielle, ainsi libérée dans une réaction, n'est exactement définie, que si on précise l'état électrique du produit de la réaction.

Sur les atomes hétérogènes mis en présence dans le produit de la réaction, il y a une charge de contact. Ces atomes n'étant pas électrisés avant la réaction, leur charge totale restera nulle, s'ils sont isolants parfaits et s'ils le demeurent pendant et après la réaction. Il y aura donc dans ce cas, sur chaque atome, une charge de périphérie, égale et contraire à la charge de contact (*fig.* 20).



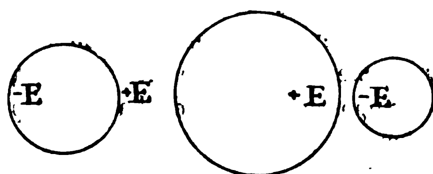


Fig. 20.

Fig. 21.

Si, au contraire, les atomes sont suffisamment conducteurs pour se décharger après la réaction, ils ne garderont que leur charge de contact (*fig.* 21).

Dans ces deux cas, l'énergie potentielle n'est pas la même; elle est, dans le premier cas, supérieure d'une quantité KE^2, et le potentiel de l'atome est alors $2KE = H$. La condition, pour que la réaction soit pos-

sible, devient

$$\Delta U - MT\Delta V - \frac{1}{2} HE > o;$$

HE étant toujours positif, cette condition implique qu'on ait aussi

$$\Delta U - MT\Delta V > o.$$

Mais cette dernière condition ne suffira que si le produit de la réaction peut immédiatement se décharger de son électricité.

S'il s'agit d'un corps isolant, cette perte d'électricité, après la réaction, est analogue à la décharge de deux conducteurs par une étincelle à travers un diélectrique. Sous le potentiel H, il y a une distance explosive qui permet la décharge. Il dépendra de la forme ou de la nature des molécules que cette distance explosive puisse être atteinte et que la décharge puisse se faire. Nous savons, par exemple, que les distances explosives varient beaucoup avec la température, de sorte qu'une décharge pourra devenir possible par un changement de température, bien que le potentiel de charge ait peu varié.

Supposons que la décharge ne puisse pas se faire, et qu'on ait

$$\Delta U - MT\Delta V - \frac{1}{2} EH < o,$$
$$\Delta U - MT\Delta V > o.$$

La réaction considérée ne se fera pas. La réaction inverse ne sera pas davantage possible, en partant d'éléments non électrisés. On aura donc ce qu'on appelle habituellement un état de faux équilibre. Par exemple, à la température ordinaire, l'oxygène et l'hydrogène ne peuvent se combiner spontanément, pas plus que l'eau ne se dissocie. Toute cause, capable de réduire la distance explosive, pourra faire cesser l'état de faux équilibre : élévation de

température, passage d'une étincelle, action de la mousse de platine, radiations, etc. Si on opère sur des gaz qui viennent d'être électrolysés, et qui ont gardé une charge au contact des électrodes, ils pourront se recombiner dans la pile à gaz.

Si la réaction est possible, d'après les conditions précédentes, elle pourra alimenter une pile, pourvu que le composé formé puisse céder sa charge. Mais, comme dans l'électrolyse, le transport des charges aux pôles devra se faire de proche en proche, par une série de combinaisons et décompositions successives.

Mais pourquoi ces charges électriques, qui pourraient se recombiner directement, de molécule à molécule, au sein du liquide, se transportent-elles sur les pôles? Dans le liquide, la recombinaison des électricités transformerait entièrement en chaleur l'énergie potentielle KE^2; dans les électrodes, une partie de cette énergie potentielle se transforme bien en chaleur dans le circuit extérieur, mais une autre partie subsiste sous forme d'énergie électrique, c'est-à-dire potentielle.

La réponse à cette objection paraît être dans la lenteur de dissipation de la chaleur qui se produirait au sein du liquide. La pile s'échaufferait, ce qui réduirait le rendement en énergie cinétique, tant que la température n'aurait pas baissé, par dissipation de la chaleur produite. La chaleur de réaction élèverait la température de $\frac{\Delta U}{c}$, en appelant c la chaleur spécifique du mélange échauffé. L'énergie cinétique due à cet échauffement serait

$$\int_{T_0}^{T_0+\frac{\Delta U}{c}} \frac{c\,d\mathrm{T}}{\mathrm{MT}}.$$

Cette quantité peut être très sensiblement inférieure à $\frac{\Delta U}{MT_0}$.

Il est donc possible que la transformation en énergie cinétique soit plus rapide par le transport de l'électricité aux pôles que par la recombinaison sur place. Or on peut, avec beaucoup de probabilité, poser en principe qu'entre deux transformations possibles celle-là se produit qui fournit, dans le même temps, le maximum d'énergie cinétique.

C'est un principe analogue au postulat de l'augmentation des forces vives, précédemment utilisé en statique. Nous comparons ici deux modifications possibles, 1 et 2, amenant un système à deux états 1 ou 2, au bout d'un même temps. Une variation virtuelle permettra de passer de l'état 1 à l'état 2. Si cette variation virtuelle a lieu dans le sens des forces, c'est-à-dire si elle augmente l'énergie cinétique, l'état 2 sera plus stable que l'état 1. C'est donc la modification 2 qui tendra à se produire, non la modification 1.

Nous aurons d'autres occasions de faire appel à ce principe. Son application à la pile nous indique que l'électricité se portera, au moins partiellement, aux pôles, tandis que des recombinaisons partielles pourront se faire sur place.

On n'atteindra jamais le potentiel théorique

$$\pi = \frac{\Delta U - MT\Delta V}{E};$$

car alors toute l'énergie transportée aux pôles pourrait rester sous forme potentielle, et la recombinaison sur place donnerait toujours un surcroît d'énergie cinétique. On peut donc prévoir qu'il n'y a pas de pile rigoureusement réversible; et en effet il est bien connu que, dans les accumulateurs, le potentiel de charge est supérieur

au potentiel de décharge. Quand une pile fournit un courant, la différence de potentiel aux pôles n'atteint jamais la même valeur qu'à circuit ouvert ; c'est ce qu'on exprime en disant que la pile a une résistance intérieure R. Mais il est bien probable que la résistance intérieure de la pile n'a de commun que le nom avec la résistance d'un conducteur. Pour un débit d'électricité I, RI représente la chute de potentiel nécessaire, pour que l'énergie cinétique se dissipe aussi vite par le courant extérieur que par la recombinaison intérieure des charges électriques.

V.

LES COURANTS.

27. **Les lois de Ohm et de Joule.** — Si deux conducteurs à potentiel différent sont mis en communication par un fil conducteur, nous savons que l'équilibre n'existe plus ; un potentiel uniforme tend à s'établir entre les deux conducteurs, par transport des charges électriques de l'un à l'autre. Pendant ce transport, on dit qu'il passe un courant dans le fil.

L'état final renferme moins d'énergie électrique que l'état initial, et l'énergie totale du système ne peut varier. La perte d'énergie électrique doit donc être compensée sous une autre forme. Si nous admettons que l'état électrique et la température sont les seules causes notables de variation d'énergie dans le système, la température des corps considérés devra s'élever : le rétablissement de l'équilibre électrique dégagera de la chaleur.

L'échauffement ne peut pas se produire dans le diélectrique, où l'énergie cinétique est invariable. Il n'y aura dégagement de chaleur que dans les conducteurs.

Pendant un débit d'électricité i, soit $Fidt$ le travail

exercé dans le temps *dt* sur une section du fil par les particules d'amont; $F_a idt$ — $F_b idt$ représentera toute l'énergie fournie à une longueur de fil *ab*. Car le diélectrique, dont l'énergie est invariable, ne peut rien céder ni absorber. Si le fil *ab* est dans un état électrique permanent, de sorte que sa température seule puisse varier, l'énergie $(F_a - F_b)\, idt$, qui lui est fournie, représentera la chaleur dégagée dans cet élément de fil.

Supposons un débit d'électricité infiniment lent par rapport à la capacité des sources. L'état des conducteurs, pendant la décharge, différera infiniment peu de l'état d'équilibre; leur énergie potentielle sera la même que si l'électricité s'y trouvait au repos. Pour un potentiel H_1 et une perte d'électricité dE, l'énergie perdue par un conducteur sera $H_1 dE$, et l'énergie disponible par le transport de la charge sur un conducteur au potentiel H_2 sera $(H_1 - H_2)\, dE$. Les potentiels H_1 et H_2 variant infiniment peu par la décharge, il s'établira dans le fil un état permanent, avec un débit d'électricité *i*.

Chaque particule du fil étant dans un état permanent, ou du moins périodique, l'énergie potentielle de cette particule et sa charge électrique auront une valeur bien déterminée. Il y aura donc aussi, en chaque point, une valeur de la dérivée $\frac{\partial P}{\partial E} = H$, c'est-à-dire un potentiel.

Si le point du fil où le potentiel est H est mis en communication avec un conducteur isolé (*fig.* 22), l'équilibre électrique ne pourra subsister dans le conducteur que s'il est aussi au potentiel H. Sinon un déplacement virtuel d'électricité, modifiant les charges du conducteur et troublant l'état permanent du fil, rendrait de l'énergie potentielle disponible pour un dégagement de chaleur.

Considérons une section de fil où le potentiel est H en communication avec un conducteur au repos au même potentiel. La source d'électricité H_1, avec la partie de fil

en amont de H, constitue un conducteur au potentiel F; car la perte d'énergie potentielle de cet ensemble est $dP = Fidt$, pour une perte d'électricité $dE = idt$.

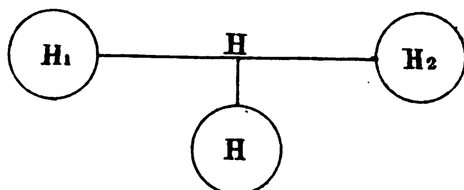


Fig. 22.

On pourrait supposer une variation virtuelle, dans laquelle une quantité d'électricité δE passerait du fil en amont de H dans le conducteur H. La variation d'énergie potentielle sera $(F - H)\,\delta E$. L'équilibre exige qu'elle soit nulle, et le coefficient F n'est autre que H. La démonstration s'applique d'ailleurs au cas où le conducteur de potentiel H se réduit à la section de fil elle-même, puisque aucune hypothèse n'a été faite sur la capacité du conducteur.

La chaleur dégagée dans un fil dont les extrémités sont aux potentiels H_a et H_b est donc $(H_a - H_b)\,idt$.

Nous ne connaissons pas le mécanisme de transformation de cette énergie électrique en chaleur. Nous savons seulement qu'il s'établit dans le fil un état de mouvement permanent ou périodique, qu'on appelle le courant. Ce courant est caractérisé par le débit d'électricité dans l'unité de temps, ou intensité i.

Les effets de ce courant seront fonction de i; il en sera ainsi, en particulier, de la chaleur dégagée dans l'unité de temps. Or cette chaleur dégagée est positive, quel que soit le sens du courant; elle est nulle pour un courant nul; elle atteint donc son minimum pour la valeur zéro de i; dans le voisinage de ce minimum, elle sera de la

forme

$$Q = Ri^2.$$

Nous aurons donc l'égalité

$$(H_a - H_b)\, idt = Ri^2dt,$$
$$i = \frac{H_a - H_b}{R}.$$

Ces relations représentent les lois de Ohm et de Joule, pourvu qu'on admette que R est un coefficient caractéristique de la nature du fil, qu'il est indépendant de la valeur de H.

Admettre l'indépendance de R et de H, c'est dire que deux phénomènes, déformation des trajectoires par une charge statique, déformation permanente ou périodique due au courant, se superposent sans altération sensible. Nous retrouverons la même superposition des attractions électro-dynamiques et attractions statiques. Mais nous ne pouvons la prévoir *a priori*, ne connaissant pas le mécanisme intérieur qui produit l'échauffement du fil.

La valeur constante du coefficient R, dans les lois de Ohm et de Joule, est donc une donnée expérimentale nouvelle.

Si le mécanisme du courant n'est pas altéré par les variations de H, il ne s'ensuit pas qu'il soit indépendant de tous les paramètres relatifs au corps conducteur ; nous aurons à rappeler cette remarque à l'occasion du magnétisme. On peut cependant, sans se hasarder beaucoup, admettre qu'une source d'énergie quelconque n'a pas plus d'action sur les courants que la source d'énergie constituée par les conducteurs électrisés.

Quand le phénomène de l'induction vient s'ajouter à la force électromotrice des piles, on peut prévoir que le mécanisme du courant ne sera pas altéré, pas plus qu'il ne l'est par la variation du potentiel H. Le coefficient R ne

sera pas changé dans la formule de Joule ; l'énergie dissipée reste représentée par Ri^2dt. Mais la loi de Ohm est modifiée, car le travail disponible à égaler à Ri^2dt n'est plus $(H_1 - H_2)\,idt$.

Soit $Qidt$ sa valeur. On écrira

$$Qidt = Ri^2dt, \qquad \text{d'où} \qquad i = \frac{Q}{R}.$$

Si la dissipation d'énergie dans le courant se fait par un mécanisme toujours identique, il n'en faut pas conclure que ce mécanisme est unique et n'est susceptible d'aucune modification virtuelle. Bien au contraire, il y a tout lieu de croire que, parmi d'autres mécanismes possibles, tous susceptibles de dégager de la chaleur en transmettant de l'électricité, un état particulier tend à s'établir effectivement ; c'est celui qui correspond au maximum d'énergie dissipée dans le même temps, pour un potentiel donné des sources. $Ri^2dt = (H_a - H_b)\,idt$ prendra sa valeur maxima ; i sera donc un maximum et ne pourra être accru par aucun moyen. Nous aurons, en électrodynamique, des conséquences à tirer de cette notion de maximum.

Sur toute la section d'un fil homogène, les conditions de la transmission d'énergie sont les mêmes, pourvu qu'on puisse négliger l'action refroidissante des diélectriques enveloppant le fil. Il ne peut être question ici d'une action répulsive exercée entre les particules électrisées, puisque cette répulsion apparente n'est que la représentation d'un état d'équilibre stable, et n'existe pas dans un fil où l'équilibre n'est pas atteint. La chaleur dégagée sera la même pour des éléments égaux de la section, qu'ils soient dans l'intérieur ou à la périphérie du fil ; la même encore, à égalité de débit et de section, pour un petit fil ou pour une partie de la section d'un gros fil, si le métal est le même. La

résistance sera donc inversement proportionnelle à la section du fil. Pour une même section, elle est évidemment proportionnelle à la longueur du fil.

VI.

ÉLECTRODYNAMIQUE.

28. **Potentiel électrodynamique.** — Nous considérons d'abord des courants entourés d'un diélectrique homogène non magnétique. Les attractions entre courants ont été observées non sur des courants se déchargeant entre deux conducteurs, mais sur des circuits se fermant aux pôles d'une pile ou d'une machine d'induction. Parfois aussi deux fils, partant des deux pôles de la pile, sont mis à la terre, conducteur de grande capacité, et on admet que le courant se ferme par la terre. Tous ces courants sont considérés comme fermés. Ceci étant admis, les actions réciproques des courants sont représentées au moyen d'une fonction, appelée potentiel électrodynamique, qui peut être exprimée par la formule de Neumann :

$$T = \Sigma i_1 i_2 \iint \frac{ds_1 ds_2 \cos \varepsilon}{r};$$

i_1 et i_2 représentent les intensités de deux courants; ds_1, ds_2, les longueurs de deux éléments de courants ; ε, l'angle des deux éléments; r, leur distance. Le signe Σ doit être étendu à tous les courants en présence, et doit même comprendre l'action réciproque des éléments d'un même courant ; il y a donc des termes en i^2 dans T, qui peut s'écrire

$$T = \Sigma \left(\frac{L}{2} i_1^2 + M i_1 i_2 + \frac{N}{2} i_2^2 \right)$$

avec

$$M = \iint \frac{ds_1 ds_2 \cos \varepsilon}{r}.$$

Les coefficients L, M, N sont donc des fonctions des coordonnées x, y, z de tous les points des circuits. T est une fonction des x, y, z, et des i_1, i_2, etc.

Les données expérimentales sur les actions réciproques des courants peuvent se résumer dans les deux faits suivants :

1° Pour qu'un système de courants reste en repos, il faut qu'en chaque point des fils soit appliquée une résistance (X, Y, Z), dont les composantes satisfont à la relation

$$X = -\frac{\partial T}{\partial x} (*).$$

2° Quand des courants varient d'intensité ou se déplacent, il se produit, dans les fils, des forces électromotrices induites, qui sont représentées, pour le fil où l'intensité est i_1, par

$$-\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial i_1}\right).$$

On ne doit pas entendre par là que le potentiel des sources a varié. Cela signifie seulement que le courant,

---

(*) Il est important de préciser le signe. Pour une variation virtuelle δx, donnant une valeur positive à $\frac{\partial T}{\partial x}\,\delta x$, la résistance X, appliquée au fil, fournira un travail virtuel négatif $X\delta x$. On le vérifie aisément en remarquant que deux courants rectilignes indéfinis, fermés à la terre, s'attirent, s'ils sont parallèles et de même sens. Dans ce cas, la distance l des deux fils ne figure dans T que par un terme positif $\frac{C}{l} i_1 i_2$. Quand les fils suivent leur mouvement d'attraction, c'est-à-dire se déplacent contrairement à la résistance extérieure, le terme en l augmente : $\frac{\partial T}{\partial l}\,dl$ est donc bien de signe contraire au travail de la résistance.

mesuré dans le fil à l'aide du galvanomètre, ne satisfait plus à la loi de Ohm

$$\mathrm{H} - \mathrm{R}i = 0.$$

On a

$$\mathrm{H} - \mathrm{R}i + \delta\mathrm{H} = 0$$

et c'est la valeur de Ri — H qu'on appelle la force électromotrice induite. Elle est positive quand elle augmente l'intensité du courant (*).

Un troisième fait expérimental est que les attractions et inductions entre courants ne sont accompagnées d'aucun échange de chaleur entre les fils et le diélectrique, à l'exception de l'effet Joule qui persiste ; la chaleur fournie à l'extérieur reste égale à $\mathrm{R}i^2 dt$, où i prend les valeurs variables résultant de l'induction.

Pendant le passage du courant induit, la chaleur fournie à l'extérieur dans le temps dt est $(\mathrm{R}i^2 + 2\mathrm{R}i\delta i)\,dt$.

Pendant le même temps, les deux pôles de la pile ont cédé ou reçu des quantités d'électricité $(i + \delta i)\,dt$, cédant ou recevant des quantités d'énergie

$$\mathrm{H}_1(i + \delta i)\,dt, \qquad \mathrm{H}_2(i + \delta i)\,dt.$$

(*) Vérifions le signe de $\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial i_1}\right)$. — Le courant supplémentaire induit a toujours pour effet de s'opposer au mouvement qui l'a induit. Par conséquent, quand deux courants parallèles et de même sens suivent l'attraction qui les rapproche, les courants induits doivent être de sens contraire aux courants primitifs, δH est négatif. On a

$$\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial i_1} = \mathrm{L}i_1 + \mathrm{M}i_2.$$

En supposant un des fils immobile, c'est-à-dire L constant, il vient

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial i_1} = \frac{d\mathrm{M}}{dt} i_2 + \mathrm{L}\frac{di_1}{dt} + \mathrm{M}\frac{di_2}{dt}.$$

On peut rendre négligeables les termes en $\frac{di_1}{dt}, \frac{di_2}{dt}$, dans un mouvement à peu près uniforme. Il reste un terme positif, puisque M est croissant, et i_2 supposé positif ; δH sera donc bien représenté en mettant le signe — devant $\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial i_1}\right)$.

La somme algébrique de l'énergie cédée par les pôles est $H(i + \delta i)dt$, avec $H = H_1 - H_2 = Ri$; elle est donc égale à $Ri^2 + Ri\delta i dt$.

L'énergie cédée à l'extérieur, sous forme de chaleur, dépasse de $Ri\delta i dt$ celle qui est disponible aux pôles de la pile. Il faut donc que cette énergie ait été fournie par les forces extérieures, ou par le système de courants qui renfermerait lui-même une quantité d'énergie variable selon l'intensité des courants et la forme des circuits.

On connaît l'énergie gagnée par l'extérieur sous forme de travail externe; pour un déplacement dx, c'est $-Xdx$ (*).

Soit dU l'énergie totale gagnée par le système de courants. En écrivant que l'énergie totale du système et de l'extérieur n'a pas varié, on aura

$$\Sigma Ri\delta i dt - \Sigma X dx + dU = 0.$$

Or

$$R\delta i_1 = -\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial i_1}\right),$$

et

$$X = -\frac{\partial T}{\partial x}.$$

On a donc

$$dU = \Sigma\left[i_1 d\left(\frac{\partial T}{\partial i_1}\right)\right] - \Sigma\left(\frac{\partial T}{\partial x}\,dx\right).$$

T étant une fonction homogène du second degré en i_1, i_2, on a identiquement

$$2T = \Sigma i_1 \frac{\partial T}{\partial i_1}.$$

(*) Dans tout ce qui suit, pour nous conformer aux notations habituelles, nous écrirons $\int Xdx$, et non $2\int Xdx$, pour la valeur de l'énergie fournie par le travail d'une force X.

D'où :

$$2dT = \Sigma\left[i_1 d\left(\frac{\partial T}{\partial i_1}\right)\right] + \Sigma\left(\frac{\partial T}{\partial i_1} di_1\right).$$

On a aussi :

$$dT = \Sigma\left(\frac{\partial T}{\partial x} dx\right) + \Sigma \frac{\partial T}{\partial i_1} di_1.$$

Et en retranchant les deux équations précédentes :

$$dT = \Sigma\left[i_1 d\left(\frac{\partial T}{\partial i_1}\right)\right] - \Sigma\left(\frac{\partial T}{\partial x} dx\right);$$

dU est donc égal à dT.

Le potentiel électrodynamique représente, à une constante d'intégration près, l'énergie du système de courants. Si on intègre à partir d'un état où les courants sont nuls, T est nul à l'origine, ainsi que U, et le surcroît d'énergie du système, dû aux courants, est exactement représenté par T.

Réciproquement :

Si un système de courants renferme de l'énergie T, fonction homogène du second degré des intensités i (*), si de plus le système ne peut pas céder de chaleur à l'extérieur par d'autres moyens que l'effet Joule, les circuits ne peuvent demeurer en repos que s'ils sont maintenus en chaque point par une résistance $X = -\frac{dT}{\partial x}$, et les modifications apportées au système produiront des forces électromotrices d'induction, représentées, pour le courant d'intensité i_1, par

$$-\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial i_1}\right).$$

(*) Cette hypothèse implique une valeur unique de i pour tout un circuit, c'est-à-dire qu'il s'établit dans le fil, à chaque instant de son déplacement, un état permanent de très courte durée, chaque section du fil cédant à l'aval toute l'électricité qu'elle reçoit de l'amont. Une telle hypothèse ne peut être qu'une première approximation, et serait probablement en défaut pour des mouvements très rapides.

Pour le démontrer, considérons d'abord un système d'un seul courant, d'intensité i, dépendant d'un seul paramètre géométrique x.

Écrivons l'équation de la conservation de l'énergie, dans une modification du système. La différence de potentiel des sources d'électricité étant H, le courant reçoit, de ces sources, de l'énergie $\mathrm{H}idt$, et cède à l'extérieur, par l'effet Joule, de la chaleur $\mathrm{R}i^2dt$.

Enfin la résistance X, appliquée au circuit, produit un travail $\mathrm{X}dx$. La somme algébrique de l'énergie reçue de l'extérieur représente la variation de l'énergie interne $d\mathrm{T}$:

$$(\mathrm{H}i - \mathrm{R}i^2)\,dt + \mathrm{X}dx - d\mathrm{T} = 0\,;$$

X peut représenter indifféremment une résistance effectivement appliquée, ou une force d'inertie, si le fil prend une accélération ; pour la simplicité des notations, nous supposerons toujours appliquée au fil la résistance nécessaire pour empêcher toute accélération.

H et R, étant donnés, déterminent la quantité d'électricité passant, dans un temps t, d'un pôle de la pile à l'autre, le système étant au repos. Cette quantité d'électricité est un maximum ; il est impossible de l'augmenter au moyen d'un mouvement périodique des fils produisant une variation périodique des intensités. Si le régime variable pouvait assurer un débit d'électricité plus fort qu'un régime permanent, l'état permanent ne serait pas stable. On pourrait, en faisant parcourir au système un cycle fermé infiniment petit, accélérer la dissipation de l'énergie potentielle de la source électrique, transformée en chaleur. Il est vrai que ce cycle supposé pourrait peut-être, par compensation à l'énergie électrique dissipée, fournir à l'extérieur de l'énergie potentielle, sous forme de travail externe ; mais, comme il est toujours possible de consommer le travail externe en frottement, et de le dissiper en chaleur, la compensation disparaîtrait. Il y

aurait donc, en fin de compte, un état périodique plus stable que l'état permanent, lequel ne pourrait pas se maintenir. Or l'état permanent est stable par hypothèse, puisque nous appliquons aux fils toutes les forces extérieures nécessaires pour les maintenir au repos. Il faut donc que, dans un cycle fermé décrit dans le temps t, la quantité d'électricité $\int idt$ soit toujours inférieure ou égale à $\int \frac{\mathrm{H}}{\mathrm{R}}\, dt$, ou que $\int (\mathrm{H} - \mathrm{R}i)\, dt$ soit toujours nul ou positif.

L'équation de la conservation de l'énergie nous donne

$$(\mathrm{H} - \mathrm{R}i)\,dt = \frac{\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x}\,dx + \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial i}\,di - \mathrm{X}dx}{i}.$$

Quelle que puisse être, à un instant donné, la valeur de $\mathrm{H} - \mathrm{R}i$, de x et de i, on peut toujours donner simultanément à dx et di des valeurs arbitraires ; on peut en effet disposer du déplacement géométrique dx et de la vitesse $\frac{dx}{dt}$; la valeur de di, tirée de l'équation précédente, pourra être déterminée à volonté. Si donc on a décrit un premier cycle, en faisant varier dx et le ramenant à zéro, on peut toujours en décrire un second où dx et di prendront des valeurs égales et de signe contraire. Si $\int (\mathrm{H} - \mathrm{R}i)\, dt$ était positif dans le premier cycle, il sera négatif dans le second. Or, comme il doit toujours rester positif, quel que soit le cycle, il faut qu'il s'annule. $(\mathrm{H} - \mathrm{R}i)\, dt$ sera donc une différentielle exacte, pour des variations arbitraires dx et di.

T étant une fonction homogène du second degré, on a l'identité

$$\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial i}\, di + \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x}\, dx = id\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial i}\right) - \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x}\, dx,$$

ce qui permet d'écrire :

$$(\mathrm{H} - \mathrm{R}i)\,dt = d.\left(\frac{d\mathrm{T}}{\partial i}\right) - \frac{\left(\mathrm{X} + \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x}\right)dx}{i}.$$

Le second membre, qui ne renferme que les différentielles dx et di, doit être une différentielle exacte. Le premier terme l'étant déjà, le second doit l'être aussi, et par suite le coefficient de dx ne doit pas renfermer i. Or $\dfrac{\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x}}{i}$ est du premier degré en i ; $\dfrac{\mathrm{X}}{i}$ devra donc renfermer un terme égal et de signe contraire :

$$\mathrm{X} = -\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x} + if(x),$$

la fonction f ne renfermant pas i.

Si $f(x)$ n'était pas nul, il faudrait une force pour maintenir le système au repos, en l'absence de tout courant, et il se produirait des effets d'induction dans des circuits sans source électrique. Si de tels effets pouvaient se produire, ce seraient des phénomènes étrangers au problème physique qui nous occupe. Nous devons donc annuler la fonction $f(x)$, et il nous reste les lois connues :

$$\mathrm{X} = -\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x},$$

$$(\mathrm{H} - \mathrm{R}i)\,dt = d.\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial i}\right).$$

Passons maintenant au cas de plusieurs courants.

Nous pouvons supposer qu'on ne fait varier qu'un seul paramètre géométrique x.

L'équation de la conservation de l'énergie devient

$$\Sigma i(\mathrm{H} - \mathrm{R}i)\,dt = d\mathrm{T} - \mathrm{X}dx.$$

Si nous faisons varier dx, en le ramenant à zéro, le

système décrira un cycle fermé. Nous ne pouvons déterminer arbitrairement toutes les variations di; et nous ne pouvons prévoir si l'intégrale $\int (H - Ri)\,dt$ s'annulera pour chaque courant. Mais la somme $\Sigma\left[\frac{H}{R}\int (H - Ri)\,dt\right]$ devra toujours être positive ou nulle, car elle représente l'excès de l'énergie électrique, dissipée en chaleur à l'état de repos, sur l'énergie dissipée dans le même temps au cours d'un cycle fermé. Pour les raisons admises, dans le cas d'un seul courant, le système au repos cesserait d'être stable si cet excès pouvait être négatif.

On a

$$\begin{aligned}
\Sigma\left[\frac{H}{R}(H - Ri)\,dt\right] &= \Sigma[i(H - Ri)\,dt] + \Sigma\left[\frac{1}{R}(H - Ri)^2\,dt\right] \\
&= \Sigma\left[id.\left(\frac{\partial T}{\partial i}\right) - \left(X + \frac{\partial T}{\partial x}\right)dx\right] + \Sigma\left[\frac{1}{R}(H - Ri)^2\,dt\right], \\
&= \Sigma\left[\frac{H}{R}\,d\left(\frac{\partial T}{\partial i}\right)\right] - \Sigma\left[\left(\frac{H}{R} - i\right)d.\frac{\partial T}{\partial i}\right] - \Sigma\left[\left(X + \frac{\partial T}{\partial x}\right)dx\right] \\
&\quad + \Sigma\left[\frac{1}{R}(H - Ri)^2\,dt\right],
\end{aligned}$$

Considérons un cycle fermé très voisin de l'état d'équilibre, de sorte que $\frac{H}{R} - i$ restera infiniment petit et de même ordre de grandeur que les di et les dx.

Les termes $\Sigma\left[\frac{1}{R}(H - Ri)^2\,dt\right]$, $\Sigma\left[\left(\frac{H}{R} - i\right)d\frac{\partial T}{\partial i}\right]$ seront des infiniment petits du second ordre, négligeables devant $\left(X + \frac{\partial T}{\partial x}\right)dx$, tant que ce dernier terme n'est pas une différentielle exacte. Or T dépend des i et des x, et $\left(X + \frac{\partial T}{\partial x}\right)$ en dépend aussi, s'il ne s'annule pas ; dans ce cas, on peut toujours, en disposant de dt en même temps que de dx, décrire un cycle où $\int\left(X + \frac{\partial T}{\partial x}\right)dx$ ne s'annule

pas. Si l'on remarque que $d \cdot \frac{\partial T}{\partial i}$ s'annule dans un cycle fermé, on voit que $\int\left(X + \frac{\partial T}{\partial x}\right) dx$ donnera son signe à l'expression de $\Sigma \frac{H}{R}\int(H - Ri)\,dt$, et devra par conséquent être toujours positif.

Nous ne savons s'il est possible de décrire un cycle où les dx et les di auront tous gardé leur valeur et changé de signe. Mais la continuité suffit à nous montrer que l'intégrale $\int\left(X + \frac{\partial T}{\partial x}\right) dx$ ne peut avoir un signe constant pour tous les cycles fermés ; les courbes représentant la valeur de $\left(X + \frac{\partial T}{\partial x}\right)$ se prolongeront de part et d'autre de l'axe des x, et l'aire représentant $\int\left(X + \frac{\partial T}{\partial x}\right) dx$, changera de signe (*fig.* 23). Cette intégrale, ne pouvant être toujours positive, sera nulle, ce qui exige que l'on ait :

$$X = -\frac{\partial T}{\partial x}.$$

Il reste :

$$[\Sigma(H - Ri)\,dt] = \Sigma\left[d.\left(\frac{\partial T}{\partial i}\right)\right].$$

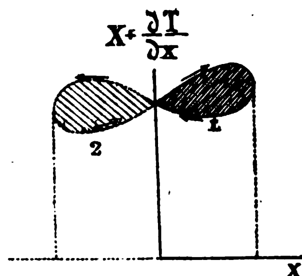


Fig. 23.

Ce résultat subsiste évidemment s'il y a plusieurs paramètres géométriques auxquels on peut donner des variations virtuelles indépendantes.

Le nombre des paramètres x étant indéfini, on peut toujours disposer des différentielles dx pour annuler une

des différentielles $(H_k - R_k i_k)\,dt$, quelles que soient les valeurs des autres différentielles $(H - Ri)\,dt$. On peut donc annuler toutes les différentielles $(H - Ri)\,dt$, moins une seule $(H_1 - R_1 i_1)\,dt$, qu'on fera varier en même temps que les paramètres x. On aura, dans ce cas,

$$(H_1 - R_1 i_1)\,dt = d.\frac{\partial T}{\partial i_1} + \frac{i_2}{i_1}\,d\left(\frac{\partial T}{\partial i_2}\right) + \cdots + \frac{i_k}{i_1}\,d.\left(\frac{\partial T}{\partial i_k}\right).$$

Pour une variation ainsi définie, $(H_1 - R_1 i_1)\,dt$, entrant seule dans la somme $\Sigma\left[\frac{H}{R}(H - Ri)\,dt\right]$, sera une différentielle exacte. Mais $\frac{i_2}{i_1}\,d.\left(\frac{\partial T}{\partial i_2}\right)$ ne peut être une différentielle exacte, à moins que $d.\left(\frac{\partial T}{\partial i_2}\right)$ ne s'annule.

Les différentielles $d.\left(\frac{\partial T}{\partial i_k}\right)$ s'annuleront donc en même temps que les différentielles $(H_k - R_k i_k)\,dt$; celles-ci ne peuvent donc renfermer de termes en $d.\left(\frac{\partial T}{\partial i_1}\right)$. On aura donc, pour chaque courant :

$$(H_1 - R_1 i_1)\,dt = d.\left(\frac{\partial T}{\partial i_1}\right).$$

Les formules de l'électrodynamique et de l'induction sont donc une conséquence de la forme quadratique de l'énergie T, quelle que puisse être la nature de cette énergie (*).

29. **Nature de l'énergie électrodynamique.** — Il est cependant nécessaire d'éclaircir si l'énergie électrodynamique T est la somme d'une énergie potentielle et d'une énergie cinétique, ou si elle est exclusivement potentielle ou cinétique.

(*) Voir *Note A*.

Nous ne pouvons appliquer ici la méthode utilisée en électrostatique, qui consistait à chercher si l'énergie électrique pouvait se transformer intégralement en travail. Les deux problèmes sont entièrement différents. Le système statique est un système complet en mouvement permanent; on peut donc appliquer à toutes ses transformations le principe de l'augmentation des forces vives; son état d'équilibre ne pourrait être calculé sans l'aide de ce principe, qui fournit une des équations nécessaires à la détermination de l'état stable. Les courants font partie d'un système à l'état variable, qui comprend, outre les courants et le diélectrique, les sources dont la charge électrique change sans cesse, et les réfrigérants qui emportent la chaleur de Joule. L'énergie électrodynamique est l'énergie d'une fraction de ce système, fraction qui se trouve à l'état permanent ou périodique; la partie variable du système réagit sur la partie permanente.

Si on connaissait toutes les liaisons entre les points matériels du système, y compris les sources et les réfrigérants, on pourrait former les équations de Lagrange, et le système serait entièrement déterminé par ces équations. Le principe de l'augmentation de l'énergie cinétique ne doit pas intervenir, car il sert, en général, à fixer le sens des mouvements, et le sens est déjà déterminé par la différence de potentiel entre les deux sources.

Ce principe n'est pas applicable aux variations effectives du système, qui intéressent les sources d'électricité en même temps que le diélectrique, car il ne s'agit pas d'un système en mouvement permanent. Au contraire, le même principe redeviendra applicable quand nous considérerons des variations virtuelles n'intéressant que le diélectrique sans les sources; le diélectrique étant à l'état permanent, son état d'équilibre correspondra à un minimum d'énergie potentielle. Mais, avant de faire ce pas,

une question préjudicielle se pose : l'énergie électrodynamique est-elle potentielle?

Nous pourrions l'admettre provisoirement et constater que, de cette hypothèse, on peut déduire la formule du potentiel électrodynamique : ce serait la vérification de notre point de départ. Mais nous ne pouvons négliger de nous éclairer par des preuves directes.

Un indice sérieux nous est donné par le fait que l'équilibre électrique ne dépend pas de la température. Si les forces appliquées au contact des sources et des fils, au contact des fils et du diélectrique, ne déterminent pas entièrement les mouvements du système, l'état stable dépendra des variations virtuelles possibles dans le diélectrique. Or, si ces variations pouvaient correspondre à des pertes d'énergie cinétique, ces pertes se compenseraient avec des variations de température, celles-ci donnant des variations d'énergie totale et d'énergie cinétique dont le rapport est MT. La température T devrait donc figurer dans les conditions du mouvement stable, ce que l'expérience contredit.

Mais un témoignage plus décisif nous est donné par les phénomènes magnétiques. Tous les faits expérimentaux semblent montrer l'entière analogie entre un champ magnétique, produit par un aimant permanent, et le champ produit par les courants. Or un aimant, mis en présence d'un fer doux, est un système en mouvement permanent. Si on rapproche le fer doux, on obtient un nouveau système permanent, avec production de travail externe. Comme les aimants et le diélectrique ne s'échauffent pas, ce travail externe est égal à l'énergie perdue par le système (*). Cette énergie, ayant pu se transformer intégra-

(*) Il faudrait, en toute rigueur, tenir compte de l'énergie dissipée par l'hystérésis. Le déplacement réciproque d'un fer doux et d'un aimant n'est pas un phénomène entièrement réversible. Mais, comme l'importance des pertes par hystérésis est très variable pour des

lement en travail, était exclusivement potentielle. Ainsi les variations du champ ne modifiant que l'énergie potentielle du système, on est en droit de conclure que l'énergie du champ est exclusivement potentielle et d'étendre ce résultat au champ produit par les courants.

Ce fait s'interprète très simplement en admettant que l'énergie électrodynamique est l'énergie du diélectrique. Nous avons vu (paragraphe 17) que la nature exclusivement potentielle de l'énergie est une propriété générale des diélectriques, non une propriété spéciale de la déformation électrostatique ; elle doit donc s'étendre à la déformation électrodynamique.

De même l'absence de tout échauffement du système, en dehors des courants, est une propriété des diélectriques qui ne peuvent gagner d'énergie acquise. Toute l'énergie restituée par les sources et par le diélectrique se trouve localisée dans le conducteur. Nous avons vu (paragraphe 27) comment, dans ce cas, on doit rectifier la loi de Ohm, en égalant à la chaleur de Joule toute l'énergie disponible.

Le diélectrique ne peut gagner que de l'énergie potentielle ; pour qu'il en gagne, il suffit qu'une liaison supplémentaire l'empêche d'atteindre le minimum absolu des corps neutres ; cette liaison supplémentaire résulte de la réaction entre le diélectrique, les fils et les sources d'électricité.

Maxwell a comparé les réactions électrodynamiques aux forces d'inertie résultant du mouvement de l'eau dans un tuyau sinueux ; l'induction serait comparable au coup de bélier produit par la fermeture d'un robinet. La comparaison serait plus complète si l'eau circulait dans un

---

aimants et des fers doux exerçant des attractions égales, il semble qu'on puisse envisager le cas limite où la perte par hystérésis est infiniment petite. Dans ce cas, le raisonnement ci-dessus devient absolument rigoureux.

tuyau de caoutchouc qui se gonflerait sous l'action des forces d'inertie. On peut imaginer des conditions de mouvement telles que l'énergie cinétique du liquide devienne négligeable par rapport au travail des forces élastiques dans le caoutchouc. La fermeture d'un robinet produira encore un coup de bélier; mais l'énergie ainsi restituée au réservoir et aux corps extérieurs aurait pour origine l'énergie potentielle du caoutchouc tendu.

Continuant cette comparaison, nous pouvons remarquer que les forces d'inertie appliquées au tuyau sont entièrement déterminées par les équations du mouvement. Au contraire, dans le problème de l'équilibre des vases communicants, les pressions hydrostatiques dans le tuyau de communication ne pourraient être déterminées par les seules équations du mouvement intérieur du liquide, si on savait les écrire; elles dépendent du niveau de l'eau dans les deux vases, et ce niveau ne peut être déterminé qu'au moyen du principe de l'augmentation des forces vives, par la recherche du minimum d'énergie potentielle. Entre le problème de l'équilibre électrostatique et celui des réactions électrodynamiques, il y a la même différence qu'entre l'équilibre hydrostatique et les réactions hydrodynamiques.

30. **Transformation de la formule du potentiel électrodynamique.** — En électrostatique, nous n'avons pas admis la réalité des attractions exercées à grande distance, et nous avons montré que ces attractions apparentes s'expliquaient par une augmentation de l'énergie potentielle dans toute l'étendue du diélectrique. Il serait hors de toute vraisemblance que des attractions à grande distance s'exercent réellement entre courants, alors qu'elles sont purement fictives à l'état statique. Il faut donc, ici encore, admettre que le passage des courants dans le fil déforme les trajectoires des points matériels constituant

l'intervalle des circuits, et que le surcroît d'énergie potentielle du système est réparti dans l'étendue du diélectrique.

S'il en est ainsi, le potentiel électrodynamique devra être égal à une intégrale de volume $\int A d\tau$, étendue soit à tout l'espace, soit à un espace limité, comprenant les courants. Ce qui paraît le plus simple est de supposer que chaque terme $\frac{i_1 i_2 ds_1 ds_2 \cos \varepsilon}{r}$ représente lui-même une intégrale de volume, c'est-à-dire que le coefficient $\frac{1}{r}$ peut être remplacé par une intégrale $\int A d\tau$. On peut prévoir que A sera du degré — 4 par rapport aux longueurs.

L'énergie de chaque élément doit être voisine d'un minimum, qui est atteint quand les courants ne passent plus. Son expression doit donc se présenter sous la forme du carré d'une fonction linéaire des i. $A i_1 i_2 \cos \varepsilon$ doit pouvoir être remplacé par un terme $(a i_1 + b i_2 + \ldots)^2$, où les a et les b sont du degré — 2 par rapport aux longueurs.

Or $i_1 i_2$ se retrouve dans le double produit $2ab i_1 i_2$, et le coefficient $\cos \varepsilon$ se présente également si, au lieu d'une somme $(a i_1 + b i_2 + \ldots)$, on considère une résultante de plusieurs vecteurs, $a i_1 ds_1$, $b i_2 ds_2$, etc., dirigés comme les éléments ds_1, ds_2, etc., et se composant entre eux comme des forces ou des vitesses. Le carré de la résultante sera formé d'une somme de termes en $ab i_1 i_2 ds_1 ds_2 \cos \varepsilon$, et de termes carrés $a^2 i_1^2 ds_1^2$.

D'ailleurs les termes carrés sont négligeables par rapport à la somme des termes en $ds_1 ds_2$, pourvu que l'on compose ensemble une infinité de vecteurs élémentaires, chacun infiniment petit, et tous de même ordre de grandeur. En effet tous les termes du carré, en ds^2 ou en

$ds_1 ds_2$, sont de même ordre de grandeur; s'il y a p composantes, il y aura p termes carrés et $p(p-1)$ produits en $ds_1 ds_2$; la somme des termes carrés formera une fraction, de l'ordre $\frac{1}{p}$, de la valeur totale, et deviendra négligeable pour p infiniment grand.

On peut objecter que le facteur cos ε est tantôt positif, tantôt négatif, de sorte que la somme des termes en cos ε peut se trouver rigoureusement nulle, les termes carrés subsistant seuls. C'est ce qui arrivera si la somme des termes en $ds_1 ds_2$ peut être tantôt positive et tantôt négative, passant donc par zéro. Mais ce cas ne se présente pas pour le potentiel électrodynamique, quantité essentiellement positive, qui représente un supplément d'énergie. On peut bien changer à volonté le signe des termes en $Mi_1 i_2$, en renversant un des courants; mais les termes en Li_1^2, Ni_2^2 sont toujours positifs, et donnent leur signe au potentiel électrodynamique. Si donc on peut identifier, avec ce potentiel, une somme de termes en $abi_1 i_2 ds_1 ds_2 \cos\varepsilon$, on est certain que cette somme ne pourra passer par zéro, et restera toujours infiniment grande par rapport à la somme des termes en $a^2 i_1^2 ds_1^2$.

Il s'agit donc de trouver, pour deux éléments de circuit distants de r, des fonctions a, b, telles que l'intégrale $\int ab d\tau$, étendue à un volume renfermant les deux éléments, soit égale à $\frac{1}{r}$. Si on étend l'intégrale à tout l'espace, il est facile de trouver des solutions de ce problème.

Appelons ρ_1, ρ_2, les distances d'un point de l'espace de coordonnées (x, y, z) aux deux éléments, dont les coordonnées sont (x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2).

Une première solution consiste à prendre

$$a = \frac{1}{\rho_1^2}, \qquad b = \frac{1}{\rho_2^2}.$$

L'intégrale $\int \frac{d\tau}{\rho_1^2 \rho_2^2}$, étendue à tout l'espace, se trouvera divisée par α si on divise par α l'unité de longueur. Elle sera donc divisée par α si on remplace la distance r par $r\alpha$. Elle est de la forme $\frac{C}{r}$.

On trouve une infinité d'autres solutions en posant

$$a = \frac{(x - x_1)^n}{\rho_1^{n+2}}, \qquad b = \frac{(x - x_2)^n}{\rho_2^{n+2}}.$$

Comme pour la première solution il est facile de s'assurer que l'intégrale $\int ab d\tau$, étendue à tout l'espace, est de la forme $\frac{C}{r}$.

Calculons, en particulier, l'intégrale obtenue en posant

$$a = \frac{x - x_1}{\rho_1^3}, \qquad b = \frac{x - x_2}{\rho_2^3};$$

mais nous ajouterons à $\int ab d\tau$ deux autres intégrales symétriques obtenues en posant

$$a_1 = \frac{y - y_1}{\rho_1^3}, \qquad b_1 = \frac{y - y_2}{\rho_2^3};$$

$$a_2 = \frac{z - z_1}{\rho_1^3}, \qquad b_2 = \frac{z - z_2}{\rho_2^3}.$$

On a :

$$\frac{x - x_1}{\rho_1^3} = -\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{\rho_1}\right).$$

L'intégrale à calculer est donc :

$$\iiint dx dy dz \left[\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{\rho_1}\right)\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{\rho_2}\right) + \frac{d}{dy}\left(\frac{1}{\rho_1}\right)\frac{d}{dy}\left(\frac{1}{\rho_2}\right) + \frac{d}{dz}\left(\frac{1}{\rho_1}\right)\frac{d}{dz}\left(\frac{1}{\rho_2}\right)\right].$$

Cette intégrale, prise à l'intérieur d'un volume fermé quelconque, peut être transformée, au moyen d'une inté-

gration par parties, en une somme de deux intégrales :

1° Une intégrale de surface, prise le long de la surface fermée,

$$\iint \frac{1}{\rho_1} \frac{d\left(\frac{1}{\rho_2}\right)}{dn} d\omega,$$

en désignant par $d\omega$ un élément de surface, et par $\frac{d}{dn}$ la dérivée, prise par rapport à la normale à l'élément $d\omega$;

2° Une intégrale de volume :

$$-\iiint dxdydz \frac{1}{\rho_1}\left[\frac{d^2\left(\frac{1}{\rho_2}\right)}{dx^2} + \frac{d^2\left(\frac{1}{\rho_2}\right)}{dy^2} + \frac{d^2\left(\frac{1}{\rho_2}\right)}{dz^2}\right].$$

L'intégrale de surface s'annule à l'infini.

Dans l'intégrale de volume, chaque élément s'annule, pour tous les points où les valeurs de ρ sont finies. L'intégrale s'annule encore pour un volume où ρ_1 est infiniment petit, car $\iiint \frac{1}{\rho_1} dxdydz$ s'annule pour une sphère infiniment petite, de rayon ρ_1, et le coefficient en ρ_2 est aussi nul. Mais, pour les valeurs infiniment petites de ρ_2, le coefficient de ρ_1 prend la valeur 4π, d'après le théorème de Poisson. Comme ρ_1 est alors égal à r, la valeur totale de l'intégrale est $\frac{4\pi}{r}$.

On peut donc transformer la formule du potentiel électrodynamique :

$$\Sigma i_1 i_2 \left(\frac{dx_1 dx_2 + dy_1 dy_2 + dz_1 dz_2}{r}\right) =$$

$$\int \frac{d\tau}{8\pi}\left[\left(\frac{d}{dx}\Sigma\frac{i_1 dx_1}{\rho_1}\right)^2 + \left(\frac{d}{dy}\Sigma\frac{i_1 dx_1}{\rho_1}\right)^2 + \left(\frac{d}{dz}\Sigma\frac{i_1 dx_1}{\rho_1}\right)^2 + \left(\frac{d}{dx}\Sigma\frac{i_1 dy_1}{\rho_1}\right)^2 + \left(\frac{d}{dy}\Sigma\frac{i_1 dy_1}{\rho_1}\right)^2 + \left(\frac{d}{dz}\Sigma\frac{i_1 dy_1}{\rho_1}\right)^2 + \left(\frac{d}{dx}\Sigma\frac{i_1 dz_1}{\rho_1}\right)^2 + \left(\frac{d}{dy}\Sigma\frac{i_1 dz_1}{\rho_1}\right)^2 + \left(\frac{d}{dz}\Sigma\frac{i_1 dz_1}{\rho_1}\right)^2\right]$$

intégrale étendue à tout l'espace, où les différentielles dx_1, dy_1, dz_1, représentent des éléments de courants d'intensité i_1, et ρ_1 la distance d'un point quelconque de l'espace à ces éléments. On retrouve en effet, en développant la somme des carrés, les produits $\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{\rho_1}\right)\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{\rho_2}\right)$, avec le coefficient $2i_1i_2dx_1dx_2$. Quant aux termes carrés du développement, nous avons vu qu'ils sont négligeables.

Posons :

$$F = \int \frac{i_1 dx_1}{\rho_1},$$

$$G = \int \frac{i_1 dy_1}{\rho_1},$$

$$H = \int \frac{i_1 dz_1}{\rho_1},$$

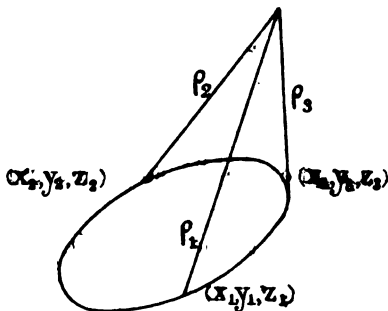


Fig. 24.

expressions où le signe $\int$ s'étend à tous les éléments de courants du système, et où la distance ρ_1 est prise entre chaque élément de courant, de coordonnées x_1, y_1, z_1 (*fig.* 24), et un même point (x, y, z) de l'espace.

L'intégrale précédente peut s'écrire

$$(1) \quad \frac{1}{8\pi}\int d\tau \left[\left(\frac{dF}{dx}\right)^2 + \left(\frac{dG}{dx}\right)^2 + \left(\frac{dH}{dx}\right)^2 + \left(\frac{dF}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dG}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dH}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dF}{dz}\right)^2 + \left(\frac{dG}{dz}\right)^2 + \left(\frac{dH}{dz}\right)^2\right]$$

On peut la transformer et mettre le potentiel électrodynamique sous la forme

$$(2) \quad \frac{1}{8\pi}\int d\tau \left[\left(\frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dH}{dx} - \frac{dF}{dz}\right)^2 + \left(\frac{dF}{dy} - \frac{dG}{dx}\right)^2\right]$$

En effet le coefficient de $d\tau$, dans les expressions (1) et (2), diffère par les termes

$$(3) \qquad \left(\frac{dF}{dx}\right)^2 + \left(\frac{dG}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dH}{dz}\right)^2 + 2\frac{dF}{dy}\frac{dG}{dx} + 2\frac{dG}{dz}\frac{dH}{dy} + 2\frac{dH}{dx}\frac{dF}{dz}.$$

Or on a, en intégrant par parties :

$$\int \frac{dF}{dy}\frac{dG}{dx}\,dxdydz = \int dydz \left(G\frac{dF}{dy}\right)_{-\infty}^{+\infty} - \int dxdydz\, G\frac{d^2F}{dydx}.$$

Comme G et $\frac{dF}{dy}$ sont nuls à l'infini, il ne subsiste que le dernier terme $-\int d\tau G \frac{d^2F}{dydx}$, qui se transforme de nouveau :

$$-\int G\frac{d^2F}{dydx}\,dxdydz = -\int dxdz\left[G\frac{dF}{dx}\right]_{-\infty}^{+\infty} + \int dxdydz\frac{dG}{dy}\frac{dF}{dx},$$

et ce dernier terme subsiste seul.

L'intégrale des termes (3) devient donc :

$$\frac{1}{8\pi}\int \left(\frac{dF}{dx} + \frac{dG}{dy} + \frac{dH}{dz}\right)^2 d\tau.$$

Or la somme $\frac{dF}{dx} + \frac{dG}{dy} + \frac{dH}{dz}$ est toujours nulle, pourvu que l'on ne considère que des courants fermés. On a en effet :

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{dx_1}{\rho_1}\right) = -\frac{(x - x_1)\,dx_1}{\rho_1^3},$$

$$\frac{dF}{dx} = -\int \frac{(x - x_1)\,dx_1}{\rho_1^3},$$

le signe $\int$ s'étendant à tout le contour des courants ; et

$$\frac{dF}{dx} + \frac{dG}{dy} + \frac{dH}{dz} = -\int \frac{(x - x_1)\,dx_1 + (y - y_1)\,dy_1 + (z - z_1)\,dz_1}{\rho_1^3}$$

$$= \int \frac{d\left(\frac{1}{\rho_1}\right)}{dx_1}\,dx_1 + \frac{d\left(\frac{1}{\rho_1}\right)}{dy_1}\,dy_1 + \frac{d\left(\frac{1}{\rho_1}\right)}{dz_1}\,dz_1$$

$$= \int d\left(\frac{1}{\rho_1}\right),$$

intégrale qui s'annule pour un circuit fermé.

L'intégrale (2) se réduit donc à l'intégrale (1) et représente aussi le potentiel électrodynamique.

31. **Choix d'une formule représentant un minimum.** — S'il nous suffisait de représenter l'énergie totale du système, une intégrale en vaudrait une autre, pourvu qu'elle ait la valeur voulue. Mais il s'agit d'obtenir une intégrale dont chaque élément représente l'énergie renfermée dans l'élément de volume $d\tau$. Pour nous guider dans cette recherche, nous remarquerons que l'énergie potentielle du système doit être un minimum parmi une infinité de fonctions satisfaisant toutes à certaines conditions de liaison. En statique, l'énergie potentielle du système électrisé est un minimum parmi toutes les valeurs compatibles avec l'équation de l'induction :

$$\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = 0.$$

En électrodynamique, la circulation des courants dans les fils constitue une nouvelle liaison, et les diélectriques doivent satisfaire à une autre condition, que nous aurons à chercher. Cette liaison étant donnée, la détermination

du système sera complétée par la condition de rendre minima l'énergie potentielle T.

Prenons pour T la forme de l'intégrale (2), choix que les résultats justifieront :

$$(2)\qquad T = \frac{1}{8\pi}\int d\tau\left[\left(\frac{dG}{dz}-\frac{dH}{dy}\right)^2+\left(\frac{dH}{dx}-\frac{dF}{dz}\right)^2+\left(\frac{dF}{dy}-\frac{dG}{dx}\right)^2\right].$$

Reprenant la méthode de Maxwell, rappelée au paragraphe 6, cherchons la condition pour que cette intégrale soit un minimum parmi une série d'intégrales $\int (A^2+B^2+C^2)\,d\tau$ également étendues à tout l'espace.

On peut toujours poser :

$$A = \frac{dG}{dz}-\frac{dH}{dy}+a,\quad B=\frac{dH}{dx}-\frac{dF}{dz}+b,\quad C=\frac{dF}{dy}-\frac{dG}{dx}+c,$$

$\int (A^2+B^2+C^2)\,d\tau$ se mettra sous la forme d'une somme de trois intégrales.

La première est l'intégrale (2).

La seconde est $\int (a^2+b^2+c^2)\,d\tau$; elle est toujours positive. L'intégrale (2) sera donc un minimum, si la troisième intégrale est toujours nulle. Celle-ci est :

$$2\int d\tau\left[a\left(\frac{dG}{dz}-\frac{dH}{dy}\right)+b\left(\frac{dH}{dx}-\frac{dF}{dz}\right)+c\left(\frac{dF}{dy}-\frac{dG}{dx}\right)\right]$$

En intégrant par parties, et remarquant que F, G, H sont nuls à l'infini, elle devient :

$$2\int d\tau\left[F\left(\frac{db}{dz}-\frac{dc}{dy}\right)+G\left(\frac{dc}{dx}-\frac{da}{dz}\right)+H\left(\frac{da}{dy}-\frac{db}{dx}\right)\right].$$

Pour qu'elle soit toujours nulle, il faut que les liaisons

du système imposent une valeur constante à

$$\int d\tau \left[F\left(\frac{dB}{dz} - \frac{dC}{dy}\right) + G\left(\frac{dC}{dx} - \frac{dA}{dz}\right) + H\left(\frac{dA}{dy} - \frac{dB}{dx}\right)\right],$$

et cette valeur constante sera celle qu'on trouve en remplaçant A, B, C par les valeurs particulières

$$\frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy}, \qquad \frac{dH}{dx} - \frac{dF}{dz}, \qquad \frac{dF}{dy} - \frac{dG}{dx}.$$

On a ainsi :

$$(4) \qquad \int d\tau \left[F\left(\frac{d^2H}{dxdz} - \frac{d^2F}{dz^2} - \frac{d^2F}{dy^2} + \frac{d^2G}{dxdy}\right) + G \ldots \right]$$

qui peut se transformer, en intégrant par parties :

$$\int d\tau F \frac{d^2H}{dxdz} = -\int d\tau \frac{dF}{dx}\frac{dH}{dz}.$$

L'équation de Poisson nous donne d'ailleurs :

$$d\tau \left(\frac{d^2F}{dz^2} + \frac{d^2F}{dy^2}\right) = -\, d\tau \frac{d^2F}{dx^2} - \Sigma 4\pi i_1 dx_1,$$

$i_1 dx_1$ se rapportant aux éléments de courants renfermés dans le volume $d\tau$.

Enfin $\int d\tau F \frac{d^2F}{dx^2}$ peut être remplacée, au moyen d'une intégration par parties, par $-\int d\tau \left(\frac{dF}{dx}\right)^2$.

L'intégrale (4) prend la forme :

$$-\int d\tau \left(\frac{dF}{dx} + \frac{dG}{dy} + \frac{dH}{dz}\right)^2 + 4\pi \Sigma i_1 (F dx_1 + G dy_1 + H dz_1).$$

La somme $\frac{dF}{dx} + \frac{dG}{dy} + \frac{dH}{dz}$ étant nulle, il reste la condition :

$$\int d\tau \left[F\left(\frac{dB}{dz} - \frac{dC}{dy}\right) + G\left(\frac{dC}{dx} - \frac{dA}{dz}\right) + H\left(\frac{dA}{dy} - \frac{dB}{dx}\right) \right.$$
$$= \Sigma (F4\pi i_1 dx_1 + G4\pi i_1 dy_1 + H4\pi i_1 dz_1.$$

Sans rechercher l'interprétation de cette condition générale, nous nous bornerons à remarquer qu'elle sera satisfaite si l'on a, en chaque point de l'espace, pour un élément de volume $d\tau$,

$$(5) \quad \begin{cases} \left(\frac{dB}{dz} - \frac{dC}{dy}\right) d\tau = \Sigma 4\pi i_1 dx_1 \\ \left(\frac{dC}{dx} - \frac{dA}{dz}\right) d\tau = \Sigma 4\pi i_1 dy_1 \\ \left(\frac{dA}{dy} - \frac{dB}{dx}\right) d\tau = \Sigma 4\pi i_1 dz_1, \end{cases}$$

le signe Σ étant étendu à tous les éléments de courants compris dans le volume $d\tau$.



Fig. 25.

Prenons, pour volume $d\tau$, un petit cylindre de hauteur dh (*fig.* 25), construit sur un élément de surface $d\omega$ dont les cosinus directeurs sont l, m, p ; ajoutons les trois équations (5), après les avoir multipliées par l, m, p, et remplaçons $d\tau$ par $d\omega dh$. Il vient :

$$dh d\omega \left[l\left(\frac{dB}{dz} - \frac{dC}{dy}\right) + m\left(\frac{dC}{dx} - \frac{dA}{dz}\right) + p\left(\frac{dA}{dy} - \frac{dB}{dx}\right) \right]$$
$$= \Sigma 4\pi i_1 (l dx_1 + m dy_1 + p dz_1).$$

On peut toujours supposer un élément de courant unique, traversant les deux bases du petit cylindre. On aura $l dx_1 + m dy_1 + p dz_1 = \pm\, dh$, et il reste la condition :

$$(6) \quad d\omega \left[l\left(\frac{dB}{dz} - \frac{dC}{dy}\right) + m\left(\frac{dC}{dx} - \frac{dA}{dz}\right) + p\left(\frac{dA}{dy} - \frac{dB}{dx}\right) = \pm 4\pi i_1.\right.$$

Cette condition unique peut remplacer les trois conditions (5), car elle doit être satisfaite, quels que soient l, m, p.

Le premier membre de l'équation (6), intégré pour une surface, peut être remplacé par une intégrale prise le long du circuit enfermant cette surface. La condition (6) devient :

$$\int \mathrm{A}dx + \mathrm{B}dy + \mathrm{C}dz = \pm 4\pi i_1. \tag{7}$$

Cette intégrale est prise le long d'un circuit, d'ailleurs arbitraire, embrassant le courant i_1. Le signe de l'intégrale changeant suivant le sens dans lequel on décrit le circuit, on peut convenir de prendre pour $4\pi i_1$ le signe $+$.

Si la condition (7) est remplie, l'intégrale (2) sera un minimum parmi toutes les intégrales

$$\int (\mathrm{A}^2 + \mathrm{B}^2 + \mathrm{C}^2)\, d\tau.$$

Elle pourra représenter l'énergie potentielle du système.

32. **Interprétation de l'équation de condition.** — Pour interpréter cette formule de l'énergie potentielle dans le diélectrique et l'équation de condition à laquelle elle est liée, il faut se représenter le diélectrique comme transmettant des charges d'électricité, en même temps que le conducteur. A l'état statique, nous avons vu que la charge, en chaque point du diélectrique, était déterminée par les charges des conducteurs. Si on change la distribution dans les conducteurs, elle variera nécessairement dans le diélectrique. On conçoit donc sans difficulté qu'un transport d'électricité dans un fil doit faire varier les charges du diélectrique.

Mais ces variations de charges n'impliquent pas un transport de charges; car il n'y a généralement pas,

pour les charges du diélectrique, une équation de continuité, analogue à celle qui régit le mouvement d'un fluide, ou le déplacement des charges dans un conducteur. Dans le diélectrique, la somme algébrique des charges est toujours nulle. Si donc un atome du diélectrique prend une charge, par suite de l'induction d'un conducteur, il n'est pas nécessaire de supposer que cette charge lui vient d'un atome voisin; il suffit d'un changement de répartition des charges, positive et négative, de l'atome, le total restant toujours nul. Quant à la transmission des charges de proche en proche, elle n'a de sens que si l'on peut écrire une équation de continuité, dans des conditions qu'il nous faut définir.

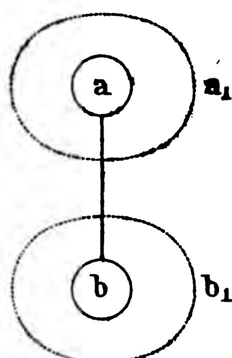


Fig. 26.

Considérons deux conducteurs a et b (*fig.* 26), se déchargeant l'un sur l'autre, par un fil, d'une quantité dE dans un temps dt. Sur une surface fermée quelconque a_1 tracée dans le diélectrique autour du conducteur a, les charges (u, v, w) en chaque point satisfont à la relation :

$$\int_{a_1} (lu + mv + pw)\, d\omega = \mathrm{E}.$$

C'est l'équation de l'induction, elle est indépendante de l'état d'équilibre statique et subsiste quand cet équilibre est troublé. On aura donc, après la décharge,

$$\delta \int_{a_1} [(lu + mv + pw)\, d\omega] = d\mathrm{E}.$$

Et de même pour une surface b, tracée autour du con-

ducteur b, la même intégrale aura varié de $-dE$:

$$\delta\int_{a_1} = -\delta\int_{b_1}.$$

Si les deux surfaces a_1, b_1 ont un élément commun c_1 (*fig.* 27), les valeurs de u, v, w sont les mêmes pour a_1 et b_1, le long de c_1 ; mais l, m, p prennent des valeurs égales et de signe contraire. Les deux intégrales, prises le long de c_1, sont donc toujours égales et de signe contraire, et de même les deux variations $\delta\int_{c_1}$. On aura toujours $\delta\int_{a_1} = -\delta\int_{b_1}$, et cette égalité subsistera, si on exclut de l'intégrale la surface commune c_1.

Il y a donc une équation de continuité entre les charges des surfaces a_1 et b_1, et l'on peut dire que la surface b_1 a cédé une certaine charge à la surface a_1, et que la charge cédée a traversé le contour de la surface c_1.

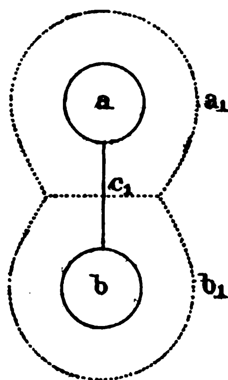


FIG. 27.

Toute charge électrique est orientée ; il doit en être de même de la charge transportée, qui doit être située dans un plan, en chaque point du contour c_1. Si l'on suppose que l'état du système est permanent, la charge ne peut se transporter que tangentiellement au plan de son orientation. Il y a donc, en chaque point, un plan dans lequel se fait le transport d'électricité, tandis que le débit est nul dans les éléments de plan perpendiculaires.

Dans ce plan, il y a nécessairement une direction de débit, quel que puisse être le mécanisme qui correspond à

ce débit. Un élément de contour tracé dans la direction du débit ne peut être traversé par aucune charge. Dans le plan du débit, projetons un élément de contour AB sur la direction du débit BC et sur la direction perpendiculaire AP (*fig.* 28). Les charges, transmises à travers l'élément AB, traverseront aussi le contour ACB, et, comme il ne passe rien à travers BC, elles traverseront AC.

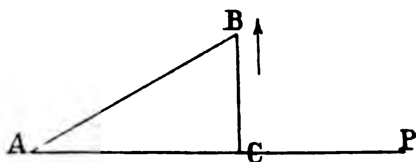


Fig. 28.

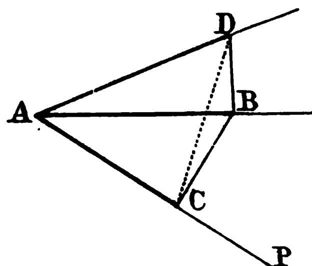


Fig. 29.

Prenons maintenant un élément de contour AD (*fig.* 29), en dehors du plan du débit. Pour la formation de l'intégrale $\int (lu + mv + pw)\, d\omega$, on peut remplacer l'élément de contour AD par sa projection AB dans le plan du débit et par une composante perpendiculaire BD. Il ne passe aucune charge à travers BD, et tout ce qui traverse AB passe aussi par AC; on peut donc dire que toute la charge transmise à travers AD passe par sa projection AC sur la direction AP.

Si R est le débit à travers la direction AP, la charge transmise à travers AC est proportionnelle à la longueur de cet élément, $ds \cos \varepsilon$, en désignant par ds la longueur de l'élément AD, et par ε son angle avec AP; elle sera, dans le temps dt, $\mathrm{R}ds \cos \varepsilon\, dt$; à travers un contour quelconque C, le débit sera $dt \int_c \mathrm{R}ds \cos \varepsilon$. On

aura donc pour le contour c_1 de la *fig.* 27 :

$$\int_{c_1} \mathrm{R}ds \cos \varepsilon = \frac{d\mathrm{E}}{dt}.$$

Mais le contour c_1 est un circuit quelconque embrassant un courant d'intensité $i = \frac{d\mathrm{E}}{dt}\cdot$ On aura donc, quel que soit le circuit,

$$\int_{c} \mathrm{R}ds \cos \varepsilon = i.$$

En appelant α, β, γ les cosinus des angles de la direction R avec les axes de coordonnées; dx, dy, dz, les projections de l'élément ds, la condition s'écrira :

$$\int_{c} \mathrm{R}\alpha dx + \mathrm{R}\beta dy + \mathrm{R}\gamma dz = i.$$

Les quantités $4\pi\mathrm{R}\alpha = \mathrm{A}$, $4\pi\mathrm{R}\beta = \mathrm{B}$, $4\pi\mathrm{R}\gamma = \mathrm{C}$ satisferont à l'équation de condition du paragraphe 31,

$$\int \mathrm{A}dx + \mathrm{B}dy + \mathrm{C}dz = 4\pi i.$$

Nous aurons donc l'interprétation cherchée, pourvu que l'énergie du système puisse être représentée par

$$h^2 \int d\tau (\mathrm{R}^2\alpha^2 + \mathrm{R}^2\beta^2 + \mathrm{R}^2\gamma^2) = h^2 \int \mathrm{R}^2 d\tau.$$

Or, ce débit R est évidemment un paramètre caractéristique du phénomène de transmission des charges. L'énergie d'un élément de volume doit dépendre de la valeur du débit au point où est situé cet élément. Comme il s'agit de l'énergie d'un diélectrique, c'est-à-dire d'énergie potentielle, elle est minima pour l'état stable, qui est l'état statique, correspondant à la valeur zéro du vecteur R. Au voisinage du minimum, l'énergie sera propor-

tionnelle à R^2. Nous la représenterons par $h^2R^2d\tau$. La seule hypothèse à faire est que le coefficient h^2 ne dépend que de la nature du diélectrique, non de la valeur des charges statiques en chaque point.

On peut toujours, par un choix convenable des unités, donner une valeur arbitraire au coefficient h^2. Pour $h^2 = 2\pi$, l'énergie est représentée par :

$$\frac{1}{8\pi}\int d\tau[(4\pi R\alpha)^2 + (4\pi R\beta)^2 + (4\pi R\gamma)^2] = \frac{1}{8\pi}\int d\tau(A^2 + B^2 + C^2),$$

avec la condition :

$$\int Adx + Bdy + Cdz = 4\pi i.$$

Parmi toutes les distributions des vecteurs de débit qui satisfont à l'équation de condition, celle qui s'établira sera celle qui donne à l'énergie potentielle sa valeur minima. Comme nous l'avons vu au paragraphe 31, cette valeur sera :

$$\frac{1}{8\pi}\int\left[\left(\frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dH}{dx} - \frac{dF}{dz}\right)^2 + \left(\frac{dF}{dy} - \frac{dG}{dx}\right)^2\right]d\tau,$$

expression qu'on peut identifier avec la formule de Neumann.

Le débit, en chaque point de l'espace, sera représenté par un vecteur dont les trois projections sont $\frac{A}{4\pi}, \frac{B}{4\pi}, \frac{C}{4\pi}$, A, B, C ayant les valeurs :

$$A = \frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy}, \qquad B = \frac{dH}{dx} - \frac{dF}{dz}, \qquad C = \frac{dF}{dy} - \frac{dG}{dx}.$$

La direction du vecteur est la ligne AP, qui est traversée par le débit maximum.

Nous avons vu que les lois d'attraction entre courants

et d'induction se déduisent de cette formule de l'énergie. Mais, pour en tirer ces conséquences, il nous a fallu admettre que l'expression de l'énergie restait, pendant la déformation des circuits, la même qu'à l'état de repos. Or c'est uniquement pour un état permanent des courants que nous venons de l'interpréter. Il nous faut donc admettre que les formules électrodynamiques ne sont qu'une première approximation, applicable à des mouvements lents, comme à une succession d'états permanents. Nous avions déjà dû faire la même réserve au sujet de la valeur unique attribuée à l'intensité i dans toute l'étendue d'un circuit. Il est donc probable que les formules de l'électrodynamique et de l'induction seraient en défaut pour des variations très rapides; de même pour des circuits très étendus ou de très grande self-induction, où le régime permanent ne s'établirait pas.

33. **Courants ouverts; conducteurs en mouvement.** — Les calculs précédents ne s'appliquent qu'à des courants fermés; car la somme $\frac{dF}{dx}+\frac{dG}{dy}+\frac{dH}{dz}$ ne s'annule pas pour des courants ouverts. Les formules électrodynamiques ne s'appliquent donc pas, sans correction, à des courants ouverts.

Cependant, on peut se rendre compte que les corrections sont peu importantes, s'il s'agit de calculer les effets exercés sur un petit courant fermé par un courant ouvert, établi entre deux sources très éloignées, comme il arrive pour un fil mis à la terre (*fig.* 30). Il est facile de vérifier que les termes en i_1, i_2, dans l'expression de T, sont très peu affectés par les variations de forme de ce dernier circuit, en des points très éloignés. Les attractions et inductions exercées sur le petit circuit sont à peu près indépendantes de la forme que prend le grand circuit dans ses parties éloignées. On peut en conclure qu'elles

ne seront pas changées quand on remplacera le retour éloigné par une mise à la terre. Il n'en serait plus de même si on voulait calculer les effets d'induction dans le grand circuit ; ici la self-induction dépend de la forme du retour et ne peut être négligée.

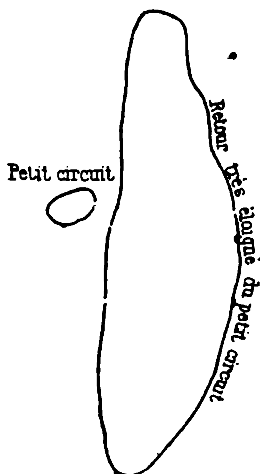


Fig. 30.

On peut supposer que le transport des charges électriques soit obtenu, non par le passage d'un courant dans un fil, mais par le déplacement d'un conducteur chargé : c'est l'expérience de Rowland. Les données du problème seront les mêmes que dans le cas des courants, pourvu qu'on puisse réaliser un état permanent, par la circulation des charges au milieu d'un diélectrique immobile.

Le mouvement rigoureusement permanent d'un conducteur n'est pas réalisable ; car, occupant toujours la même position dans l'espace, il n'entraînerait pas sa charge. Mais on s'en rapproche beaucoup quand un plateau conducteur tournant est sectionné par des bandes isolantes étroites. On peut donc prévoir que les formules des courants seront, dans ce cas, applicables sans grande erreur.

Mais, si le plateau conducteur est recouvert d'un diélectrique solide, et l'entraîne dans son mouvement, il n'y a plus mouvement relatif de l'électricité par rapport au diélectrique, du moins dans les parties voisines du conducteur, dont l'action serait prépondérante. On ne retrouvera donc plus, dans ce cas, les effets d'un courant.

Une autre cause des anomalies signalées récemment dans la répétition des expériences de Rowland pourrait résulter de troubles dans la permanence du mouvement.

Quand il se produit des aigrettes à la surface d'un conducteur tournant dans l'air, ce phénomène pourrait indiquer un mouvement de l'électricité dans le sens transversal au courant qu'on voudrait créer ; ce mouvement transversal ne peut pas être permanent.

(*La suite à la prochaine livraison.*)

BULLETIN.

PRODUCTION MINÉRALE ET MÉTALLURGIQUE DES ILES BRITANNIQUES PENDANT L'ANNÉE 1904.

DESIGNATION des SUBSTANCES EXTRAITES	QUANTITÉS	VALEUR sur les EXPLOITATIONS	PRIX moyen
1° *Substances minérales.*			
	tonnes	francs	fr. c.
Houille	236.147.124	2.114.741.992	8,95
Schistes bitumineux	2.370.390	13.980.606	5,90
Minerai de fer	13.994.670	78.833.000	5,63
— des marais	4.615	28.650	6,20
Pyrites de fer	10.452	133.666	12,79
Minerai de plomb	26.795	5.201.322	190,37
— de zinc	28.097	3.455.443	122,98
— de cuivre	5.360	357.418	66,68
Cuivre de cément	192	95.331	496,52
Minerai d'or	23.574	1.729.486	73,36
— d'argent	36	44.942	1.248,39
— d'etain (dressed)	6.850	12.096.444	1.765,89
— de manganese	8.896	110.211	12,39
Wolfram	164	362.386	2.209,67
Ocre, terre d'ombre, etc	16.306	460.000	28,21
Arsenic	992	144.233	145,40
Pyrites arsenicales	47	3.808	81,00
Spath fluor	18.450	390.000	21,14
Gypse	237.744	1.837.731	7,73
Barytine	26.748	622.250	23,26
Sulfate de strontiane	18.460	435.297	23,58
Bauxite	8.839	64.034	7,24
Argiles	16.204.098	44.690.344	2,75
Ardoises	572.180	42.337.470	73,99
Phosphate de chaux	59	2.194	37,20
Craie	4.509.748	4.566.258	1,01
Pierres à chaux (autres que craie)	12.235.825	34.541.564	2,82
Silex, cailloux	66.300	370.658	5,59
Gravier et sable	2.275.426	4.191.286	1.84
Gres	5.391.264	43 327.204	8.04
Basalte	6.084.642	34.075.726	5,60
Mica	7.254	75.559	10,41
Schistes alumineux	6.637	24.716	3,72
Sel	1.921.899	15.050.917	7.83
Gaz naturel	21.927 m3	3.909	0,18
Valeur totale des substances minérales.	»	2.458.386.055	»

DÉSIGNATION des SUBSTANCES EXTRAITES	QUANTITÉS	VALEUR sur les EXPLOITATIONS	PRIX moyen
2° *Métaux* (*).	tonnes	francs	fr. c.
Fonte	8.832.748	640.556.223	72,52
Cuivre	50.300	78.820.100	1.567,00
Plomb	27.154	8.139.140	299,74
Zinc	30.600	17.625.600	576,00
Etain	13.800	43.980.600	3.187,00
Or (en kilogrammes) (**)	666	2.031.966	3.051,00
Argent (id.) (**)	14.573	1.298.730	89,12
Valeur totale des métaux	»	792.452.359	»

(*) Y compris les métaux tirés de minerais importés.

(**) Y compris l'or et l'argent tirés des pyrites auro-argentifères importées, mais non compris l'or et l'argent obtenus par la fusion des autres minerais d'or et d'argent importés ou des plombs d'œuvre.

PRODUCTION DE LA HOUILLE PAR COMTÉ.

COMTÉS	QUANTITÉS	VALEUR sur les EXPLOITATIONS
Angleterre.	tonnes	francs
Chester	399.035	3.714.462
Cumberland	2.153.292	17.652.134
Derby	15.323.531	133.110.731
Durham	36.732.741	296.199.241
Gloucester	1.470.158	18.246.746
Lancaster	24.443.334	224.191.727
Leicester	2.212.374	19.216.883
Monmouth	11.988.976	117.794.449
Northumberland	12.454.645	97.488.011
Nottingham	9.061.267	80.596.008
Salop	818.068	7.361.214
Somerset	967.792	12.011.655
Stafford	12.914.608	116.199.788
Warwick	3.544.975	31.888.269
Westmorland	968	11.954
Worcester	749.136	6.740.171
York	29.301.954	258.250.328
Totaux	163.936.849	1.440.673.761

COMTÉS	QUANTITÉS	VALEUR sur les EXPLOITATIONS
Pays de Galles.	tonnes	francs
Brecon	437.041	4.895.151
Carmarthen	1.719.740	18.689.659
Denbigh	2.511.514	23.378.587
Flint	529.664	4.601.717
Glamorgan	30.825.457	357.209.852
Pembroke	58.888	803.988
Totaux	36.082.304	409.578.954
Écosse.		
Argyll et Dumfries	178.713	1.274.165
Ayr	4.144.998	29.581.042
Clackmannan	427.253	3.187.494
Dumbarton	503.189	3.908.299
Edinburgh	1.804.082	13.248.142
Fife	6.691.532	49.138.749
Haddington	648.102	4.759.291
Kinross	195.113	1.432.798
Lanark	17.467.882	126.963.028
Linlithgow	1.607.006	11.800.917
Peebles	999	7.339
Renfrew	4.719	29.280
Stirling	2.342.068	17.866.152
Sutherland	4.987	36.620
Totaux	36.020.643	263.178.316
Irlande.		
Antrim	620	1.310.961
Kilkenny	80.422	
Leitrim	1.219	
Queen's	1.890	
Roscommon	9.852	
Sligo	762	
Tipperary	11.581	
Tyrone	982	
Totaux	107.328	1.310.961
Totaux généraux	(*) 236.147.124	2.114.741.992

(*) Y compris 16.752 tonnes de houille, d'une valeur de 75.963 francs, qui ont été tirées de carrières.

(*Extrait de* Mines and Quarries : General Report and Statistics for 1904. — Part III. Output. — London, 1905.)

BASES D'UNE THÉORIE MÉCANIQUE
DE L'ÉLECTRICITÉ

Par M. SÉLIGMANN-LUI, Ingénieur en Chef des Mines.

(*Suite et fin*) (*).

VII.

MAGNÉTISME.

34. **Minimum d'énergie électrodynamique dans un diélectrique non homogène.** — Pour aborder le cas où les courants ne sont pas entourés par un diélectrique homogène, il nous sera utile de reprendre d'abord le problème relatif au milieu homogène, en suivant la marche inverse de celle qui précède.

Nous sommes partis de la formule de l'énergie potentielle, et nous avons cherché une équation de condition, telle que cette fonction soit un minimum, parmi toutes celles qui satisfont à la condition.

Nous allons prendre pour point de départ l'équation de condition $\int R\alpha dx + R\beta dy + R\gamma dz = i$, à laquelle satisfont les débits R d'électricité.

Pour garder les notations habituelles, posons :

$$4\pi R = M, \quad 4\pi R\alpha = A, \quad 4\pi R\beta = B, \quad 4\pi R\gamma = C.$$

D'où :

$$\int A dx + B dy + C dz = 4\pi i.$$

(*) Voir *supra*, pages 517 à 647.

Nous chercherons la valeur minima de l'énergie $h^2 \int (A^2 + B^2 + C^2)\, d\tau$, et nous déterminerons la valeur correspondante de (A, B, C) en chaque point de l'espace.

Supposons le problème résolu, et traçons, dans tout l'espace, des lignes tangentes au vecteur M, et des surfaces normales à ces lignes, à travers lesquelles le débit est nul.

Ces surfaces ne peuvent pas couper un courant, sinon on pourrait tracer sur la surface un circuit embrassant le courant, et le débit à travers ce circuit devrait être égal à i ; ce qui est impossible, puisqu'il est tracé sur une surface de débit nul.

Si une des surfaces est tangente au courant, elle doit passer par le courant tout entier ; sinon les surfaces parallèles voisines couperaient le courant.

Il ne peut y avoir deux surfaces parallèles voisines, l'une enveloppant entièrement le courant sans le toucher, l'autre intérieure au courant. En effet les débits sont constants à travers toutes les normales communes à deux surfaces parallèles ; le débit total est donc nul à travers un circuit constitué par deux de ces normales et par deux lignes tracées sur les surfaces parallèles. Or on pourrait tracer un pareil circuit, embrassant le courant, qui devrait donner un débit total i.

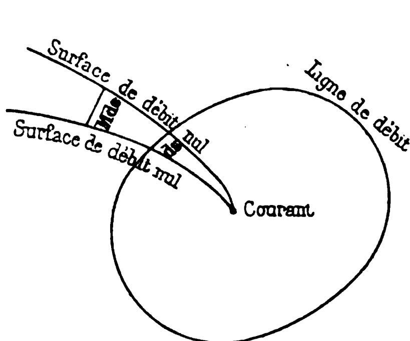


FIG. 31.

Donc toutes les surfaces de débit nul passent par les circuits des courants (*fig.* 31).

Supposons une variation virtuelle des débits, qui augmente de ε la valeur Mds de l'intégrale

$$\int Adx + Bdy + Cdz$$

prise entre deux surfaces de débit nul. Mds a la même valeur sur toutes les lignes normales aux deux surfaces; pour chacune de ces lignes, il s'accroîtra de ε. L'intégrale $\int Mds$ étant constamment égale à $4\pi i$ le long d'une ligne de débit, elle ne pourra s'accroître de ε sur un élément ds sans diminuer de ε sur un élément ds_1. L'intégrale $\int M^2 d\tau$, prise entre deux surfaces de débit nul, peut s'écrire :

$$\int M^2 ds d\omega = \int (Mds)^2 \frac{d\omega}{ds} = (Mds)^2 \int \frac{d\omega}{ds}.$$

Elle s'accroîtra de $2\varepsilon Mds \int \frac{d\omega}{ds} = 2\varepsilon \int Md\omega$, tandis qu'elle diminuera, dans un autre intervalle entre deux surfaces, de $2\varepsilon \int M_1 d\omega_1$. Pour que la variation virtuelle ne puisse pas diminuer la valeur de l'intégrale, étendue à tout l'espace, il faut que l'on ait :

$$\int Md\omega = C^{te}$$

pour toutes les surfaces de débit nul passant par le circuit i.

Posons :

$$\int Md\omega = \mathcal{F}_i.$$

Il vient en intégrant pour tout l'espace :

$$\frac{1}{8\pi} \int M^2 d\tau = \frac{1}{8\pi} \int Mds Md\omega = \frac{1}{8\pi} \mathcal{F}_i \int Mds = \frac{1}{2} \mathcal{F}_i i.$$

La condition $\int M d\omega = C^{te}$ peut prendre une autre forme.

Au lieu de considérer des surfaces orthogonales aux vecteurs M (A, B, C), considérons une surface quelconque passant par le circuit du courant. Soit η l'angle que fait, en chaque point, la normale à cette surface avec le vecteur M. L'intégrale $\int M d\omega \cos \eta$, prise pour toute la surface, aura précisément la valeur de l'intégrale $\int M d\omega$ prise pour une surface orthogonale.

En effet cette dernière intégrale est une valeur particulière intégrale $\int M d\omega \cos \eta$. Celle-ci prend donc une même valeur pour deux surfaces orthogonales infiniment voisines. On peut admettre que la valeur est la même pour toute surface intermédiaire (*fig.* 32). On pourrait, sans doute, imaginer une fonction M qui ne satisferait pas à cette condition; mais nous croyons superflu de discuter ce cas, d'un intérêt purement mathématique. Il en résulte que $\int M d\omega \cos \eta$ a la même valeur pour deux parties AB, A_1B_1 (*fig.* 33) des surfaces de débit nul, limitées par des lignes de débit AA_1, BB_1.

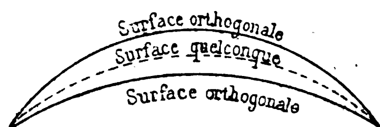


Fig. 32.

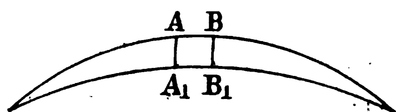


Fig. 33.

L'intégrale $\int M d\omega \cos \eta$ aura toujours la valeur constante $\mathfrak{I}_i$ pour une surface formée au moyen d'éléments quel-

conques de surfaces de débit nul et de lignes de débit (*fig.* 34).

Enfin, si entre deux surfaces infiniment voisines, ainsi constituées, on intercale une surface quelconque, l'intégrale gardera la même valeur.

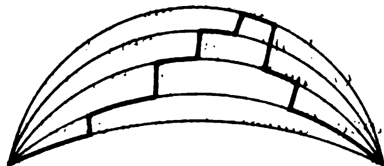


FIG. 34.

Transformons encore la condition $\int M d\omega \cos \eta = C^{te}$.

Soit (F, G, H) un vecteur, F, G, H étant des fonctions quelconques des coordonnées.

L'intégrale $\int F dx + G dy + H dz$, prise le long du circuit d'un courant, est égale à l'intégrale de surface :

$$\int \left[l \left(\frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy} \right) + m \left(\frac{dH}{dx} - \frac{dF}{dz} \right) + p \left(\frac{dF}{dy} - \frac{dG}{dx} \right) \right] d\omega,$$

prise tout le long d'une surface limitée au circuit, dont les cosinus directeurs en chaque point sont l, m, p.

Si nous posons :

$$(1) \qquad \begin{aligned} \frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy} &= A, \\ \frac{dH}{dx} - \frac{dF}{dz} &= B, \\ \frac{dF}{dy} - \frac{dG}{dx} &= C, \end{aligned}$$

les quantités A, B, C, prises comme projections sur les trois axes d'un vecteur M, satisferont à la condition $\int M d\omega \cos \eta = C^{te}$, pour toutes les surfaces passant par le circuit ; cette constante est $\int F dx + G dy + H dz$.

Les relations (1) suffisent donc pour satisfaire à cette condition. D'autre part, quelle que soit une fonction A, B, C, qui satisfait à la même condition, les relations (1) suffisent pour déterminer, en chaque point de l'espace, des fonctions F, G, H correspondantes. Les relations (1) sont donc équivalentes à la condition $\int M d\omega \cos \eta = C^{te}$.

A, B, C doivent en outre satisfaire, le long d'un circuit fermé quelconque, à la condition :

$$\int A dx + B dy + C dz = 4\pi i,$$

qui peut s'écrire :

$$4\pi i = \int d\omega \left[l \left(\frac{dB}{dz} - \frac{dC}{dy} \right) + m \left(\frac{dC}{dx} - \frac{dA}{dz} \right) + p \left(\frac{dA}{dy} - \frac{dB}{dx} \right) \right],$$

intégrale s'étendant à une surface limitée quelconque, dont les cosinus directeurs sont l, m, p ; i est l'intensité d'un courant traversant cette surface.

En remplaçant A, B, C par leur valeur tirée des équations (1), il vient :

$$4\pi i = \int d\omega \left[l \left(\frac{d^2H}{dxdz} - \frac{d^2F}{dz^2} - \frac{d^2F}{dy^2} + \frac{d^2G}{dxdy} \right) + m \ldots \right].$$

Appliquons cette relation à un petit élément de surface, $d\omega$, traversé par un élément de courant dx_1, dy_1, dz_1, et multiplions les deux membres de l'équation par la projection de l'élément de courant sur la normale à $d\omega$:

$$-(l dx_1 + m dy_1 + p dz_1).$$

On aura :

$$-4\pi i_1 (l dx_1 + m dy_1 + p dz_1) = d\tau \left[l \left(\frac{d^2H}{dxdz} + \ldots \right) + m \ldots \right];$$

équation qui doit être satisfaite, quels que soient l, m, p ;

on aura donc :

$$-4\pi i_1 dx_1 = \int d\tau \left(\frac{d^2H}{dxdz} - \frac{d^2F}{dz^2} - \frac{d^2F}{dy^2} + \frac{d^2G}{dxdy}\right)$$

$$-4\pi i_1 dx_1 = \int d\tau \left[\frac{d}{dx}\left(\frac{dF}{dx} + \frac{dG}{dy} + \frac{dH}{dz}\right) - \left(\frac{d^2F}{dx^2} + \frac{d^2F}{dy^2} + \frac{d^2F}{dz^2}\right)\right],$$

et de même :

$$-4\pi i_1 dy_1 = \int d\tau \left[\frac{d}{dy}\left(\frac{dF}{dx} + \frac{dG}{dy} + \frac{dH}{dz}\right) - \left(\frac{d^2G}{dx^2} + \frac{d^2G}{dy^2} + \frac{d^2G}{dz^2}\right)\right],$$

$$-4\pi i_1 dz_1 = \int d\tau \left[\frac{d}{dz}\left(\frac{dF}{dx} + \frac{dG}{dy} + \frac{dH}{dz}\right) - \left(\frac{d^2H}{dx^2} + \frac{d^2H}{dy^2} + \frac{d^2H}{dz^2}\right)\right].$$

Pour les éléments de volume ne renfermant pas de courant, l'intégrale du second nombre doit être nulle.

Il y a une solution qui consiste à poser :

$$F = \int \frac{i_1 dx_1}{r}, \qquad G = \int \frac{i_1 dy_1}{r}, \qquad H = \int \frac{i_1 dz_1}{r},$$

intégrale prise tout le long des courants.

La somme $\frac{dF}{dx} + \frac{dG}{dy} + \frac{dH}{dz}$ est alors nulle, pourvu que tous les courants soient fermés ; ce terme étant supprimé, il ne reste plus que l'équation de Poisson, qui est satisfaite.

Supposons qu'il existe une autre solution

$$F + f, \qquad G + g, \qquad H + h.$$

On devra alors avoir, pour tout l'espace :

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{df}{dx} + \frac{dg}{dy} + \frac{dh}{dz}\right) - \Delta f = 0,$$
$$\frac{d}{dy}\left(\frac{df}{dx} + \frac{dg}{dy} + \frac{dh}{dz}\right) - \Delta g = 0,$$
$$\frac{d}{dz}\left(\frac{df}{dx} + \frac{dg}{dy} + \frac{dh}{dz}\right) - \Delta h = 0.$$

En multipliant la première équation par $f d\tau$ et intégrant pour tout l'espace, il vient :

$$\int d\tau \left[f \frac{d}{dx}\left(\frac{df}{dx} + \frac{dg}{dy} + \frac{dh}{dz}\right) - f\Delta f\right] = 0.$$

Les f, g, h et leurs dérivées doivent être nuls à l'infini, pour que $\int (A^2 + B^2 + C^2)\, d\tau$ garde une valeur finie. On pourra donc transformer l'intégrale précédente, en intégrant par parties :

$$\int f \frac{d}{dx}\left(\frac{df}{dx}\right) dxdydz = \int fdydz \left(\frac{df}{dx}\right)_{-\infty}^{+\infty}$$
$$- \int d\tau \left(\frac{df}{dx}\right)^2.$$

Le terme intégré s'annule, et il reste, après avoir transformé de même toute l'intégrale,

$$\int \left[\left(\frac{df}{dx}\right)^2 + \frac{df}{dx}\frac{dg}{dy} + \frac{df}{dx}\frac{dh}{dz} - \left|\left(\frac{df}{dx}\right)^2 + \left(\frac{df}{dy}\right)^2 + \left(\frac{df}{dz}\right)^2\right|\right] d\tau = 0.$$

En ajoutant les deux autres équations similaires, on a :

$$\int \left[\left(\frac{dg}{dz} - \frac{dh}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dh}{dx} - \frac{df}{dz}\right)^2 + \left(\frac{df}{dy} - \frac{dg}{dx}\right)^2\right] d\tau = 0,$$

ce qui exige que chacun des carrés soit nul en chaque point de l'espace. L'intégrale de surface

$$\int d\omega \left[l\left(\frac{dg}{dz} - \frac{dh}{dy}\right) + m\left(\frac{dh}{dx} - \frac{df}{dz}\right) + p\left(\frac{df}{dy} - \frac{dg}{dx}\right)\right]$$

est aussi nulle, et par suite $\int fdx + gdy + hdz$ s'annule

aussi, le long d'un circuit fermé ; f, g, h sont les dérivées d'un potentiel ψ, d'ailleurs arbitraire. On peut donc satisfaire aux conditions du problème en remplaçant F, G, H par

$$F + \frac{d\psi}{dx}, \qquad G + \frac{d\psi}{dy}, \qquad H + \frac{d\psi}{dz}.$$

Les valeurs de A, B, C n'en seront pas modifiées. Il n'y a donc qu'une seule solution pour A, B, C.

Ce calcul a été fait pour le cas d'un seul courant. Mais on peut toujours y ramener le cas de plusieurs courants. Tout d'abord, on peut, sans rien changer aux équations de condition, remplacer un courant quelconque par une bobine de n courants, d'intensité n fois moindre, dont les circuits sont la continuation les uns des autres (*fig.* 35).

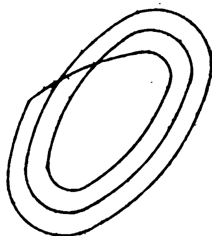


Fig. 35.

Par ce moyen, on peut ramener tous les courants du système à n'avoir qu'une seule valeur de i. Puis on peut, sans changer encore les équations de condition, relier deux courants séparés par deux fils contigus (*fig.* 36), de telle sorte que les deux courants séparés deviendront la continuation l'un de l'autre. De la sorte, on a constitué un système d'un seul courant, pour lequel les équations de condition sont exactement les mêmes que pour le système de plusieurs courants. La même distribution des vecteurs de débit donnera, dans les deux systèmes, la valeur minima de l'énergie.

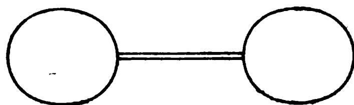


Fig. 36.

Nous pouvons maintenant aborder le problème du mi-

minimum d'énergie, quand le coefficient h^2 est variable. Mais nous nous bornerons au cas où h prend deux valeurs, h_1, h_2, l'une à l'extérieur, l'autre à l'intérieur d'une surface fermée.

L'énergie à rendre minima est :

$$\frac{1}{8\pi}\int h^2 M^2 d\tau,$$

avec la condition $\int A dx + B dy + C dz = 4\pi i$.

On aura, comme précédemment, des lignes de débit et des surfaces de débit nul, normales à ces lignes ; et la relation $\int h^2 M d\omega = C^{te} = \mathfrak{F}_i$ s'appliquera encore à l'intégrale prise le long de ces surfaces, dans l'intérieur du circuit d'un courant i. On écrira, pour une surface quelconque limitée à ce circuit :

$$\int h^2 M \cos \eta \, d\omega = \mathfrak{F}_i.$$

L'énergie du système sera encore $\Sigma \frac{1}{2} \mathfrak{F}_i i$.

Nous poserons :

$$\mathfrak{F}_i = \int F dx + G dy + H dz;$$

et on aura cette fois :

$$h^2 A = \frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy},$$

(5) $$\int \frac{1}{h^2}\left[\left(\frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy}\right) dx + \left(\frac{dH}{dx} - \frac{dF}{dz}\right) dy + \left(\frac{dF}{dy} - \dots\right.\right.$$

Si cette intégrale est prise dans une des zones où … constant, on peut écrire :

$$4\pi h_1^2 i = \int \left(\frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy}\right) dx + \dots$$

et, en transformant comme ci-dessus,

$$-4\pi h_1^2 i_1 dx_1 = \int d\tau \left[\frac{d}{dx}\left(\frac{dF}{dx}+\frac{dG}{dy}+\frac{dH}{dz}\right) - \Delta F\right]$$

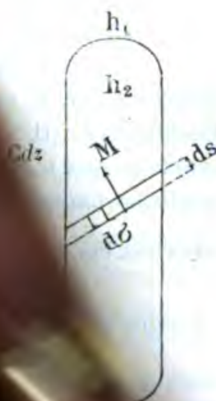
et les équations similaires en dy_1, dz_1.

Dans l'autre zone, les équations seront les mêmes, sauf que h_1^2 sera remplacé par h_2^2. S'il n'y a pas de courant dans la seconde zone, le coefficient h_2^2 n'apparaîtra même pas, puisque le premier membre des équations s'annulera. Les équations du milieu homogène se retrouveront donc ; il n'y a de changement que pour les éléments de volume, placés à cheval sur les deux zones.

Pour un circuit traversant la surface de séparation, on a :

$$\ldots Bdy + Cdz + \int_2 Adx + Bdy + Cdz = o.$$

…urant en…



…37.

nimum d'énergie, quand le coefficient h^2 est variable. Mais nous nous bornerons au cas où h prend deux valeurs, h_1, h_2, l'une à l'extérieur, l'autre à l'intérieur d'une surface fermée.

L'énergie à rendre minima est :

$$\frac{1}{8\pi}\int h^2 M^2 d\tau,$$

avec la condition $\int A dx + B dy + C dz = 4\pi i$.

On aura, comme précédemment, des lignes de débit et des surfaces de débit nul, normales à ces lignes ; et la relation $\int h^2 M d\omega = C^{te} = \mathfrak{J}_i$ s'appliquera encore à l'intégrale prise le long de ces surfaces, dans l'intérieur du circuit d'un courant i. On écrira, pour une surface quelconque limitée à ce circuit :

$$\int h^2 M \cos\eta\, d\omega = \mathfrak{J}_i.$$

L'énergie du système sera encore $\Sigma \frac{1}{2} \mathfrak{J}_i i$.

Nous poserons :

$$\mathfrak{J}_i = \int F dx + G dy + H dz;$$

et on aura cette fois :

$$h^2 A = \frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy},$$

$$4\pi i = \int \frac{1}{h^2}\left[\left(\frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy}\right) dx + \left(\frac{dH}{dx} - \frac{dF}{dz}\right) dy + \left(\frac{dF}{dy} - \frac{dG}{dx}\right) dz\right].$$

Si cette intégrale est prise dans une des zones où h est constant, on peut écrire :

$$4\pi h_1^2 i = \int \left(\frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy}\right) dx + \ldots$$

et, en transformant comme ci-dessus,

$$- 4\pi h_1^2 i_1 dx_1 = \int d\tau \left[\frac{d}{dx}\left(\frac{dF}{dx} + \frac{dG}{dy} + \frac{dH}{dz}\right) - \Delta F\right]$$

et les équations similaires en dy_1, dz_1.

Dans l'autre zone, les équations seront les mêmes, sauf que h_1^2 sera remplacé par h_2^2. S'il n'y a pas de courant dans la seconde zone, le coefficient h_2^2 n'apparaîtra même pas, puisque le premier membre des équations s'annulera. Les équations du milieu homogène se retrouveront donc; il n'y a de changement que pour les éléments de volume, placés à cheval sur les deux zones.

Pour un circuit traversant la surface de séparation, on a :

$$\int_1 Adx + Bdy + Cdz + \int_2 Adx + Bdy + Cdz = 0.$$

Donc, pour le courant entier

$$\int h^2 (Adx + Bdy + Cdz)$$
$$= h_1^2 \int_1 Adx + Bdy + Cdz + h_2^2 \int_2 Adx + Bdy + Cdz$$
$$= (h_1^2 - h_2^2) \int_1 Adx + Bdy + Cdz.$$

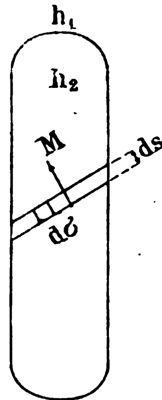


FIG. 37.

Dans la zone 2, découpons une tranche par deux surfaces de débit nul, distantes de ds, entre lesquelles l'intégrale a la valeur Mds (*fig.* 37). Sur la tranche d'une des surfaces de débit nul, prenons un élément de longueur $d\sigma$, et découpons entre les deux surfaces un petit élément de volume, ayant $d\sigma$ pour hauteur, et chevauchant sur les deux zones. Pour

nimum d'énergie, quand le coefficient h^2 est variable. Mais nous nous bornerons au cas où h prend deux valeurs, h_1, h_2, l'une à l'extérieur, l'autre à l'intérieur d'une surface fermée.

L'énergie à rendre minima est :

$$\frac{1}{8\pi} \int h^2 M^2 d\tau,$$

avec la condition $\int A dx + B dy + C dz = 4\pi i$.

On aura, comme précédemment, des lignes de débit et des surfaces de débit nul, normales à ces lignes ; et la relation $\int h^2 M d\omega = C^{te} = \mathfrak{F}_i$ s'appliquera encore à l'intégrale prise le long de ces surfaces, dans l'intérieur du circuit d'un courant i. On écrira, pour une surface quelconque limitée à ce circuit :

$$\int h^2 M \cos \eta d\omega = \mathfrak{F}_i.$$

L'énergie du système sera encore $\Sigma \frac{1}{2} \mathfrak{F}_i i$.

Nous poserons :

$$\mathfrak{F}_i = \int F dx + G dy + H dz;$$

et on aura cette fois :

$$h^2 A = \frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy},$$

$$4\pi i = \int \frac{1}{h^2} \left[\left(\frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy} \right) dx + \left(\frac{dH}{dx} - \frac{dF}{dz} \right) dy + \left(\frac{dF}{dy} - \frac{dG}{dx} \right) dz \right].$$

Si cette intégrale est prise dans une des zones où h est constant, on peut écrire :

$$4\pi h_1^2 i = \int \left(\frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy} \right) dx + \ldots$$

et, en transformant comme ci-dessus,

$$-4\pi h_1^2 i_1 dx_1 = \int d\tau \left[\frac{d}{dx}\left(\frac{dF}{dx} + \frac{dG}{dy} + \frac{dH}{dz}\right) - \Delta F\right]$$

et les équations similaires en dy_1, dz_1.

Dans l'autre zone, les équations seront les mêmes, sauf que h_1^2 sera remplacé par h_2^2. S'il n'y a pas de courant dans la seconde zone, le coefficient h_2^2 n'apparaîtra même pas, puisque le premier membre des équations s'annulera. Les équations du milieu homogène se retrouveront donc; il n'y a de changement que pour les éléments de volume, placés à cheval sur les deux zones.

Pour un circuit traversant la surface de séparation, on a :

$$\int_1 A dx + B dy + C dz + \int_2 A dx + B dy + C dz = 0.$$

Donc, pour le courant entier

$$\int h^2 (A dx + B dy + C dz)$$

$$= h_1^2 \int_1 A dx + B dy + C dz + h_2^2 \int_2 A dx + B dy + C dz$$

$$= (h_1^2 - h_2^2) \int_1 A dx + B dy + C dz.$$

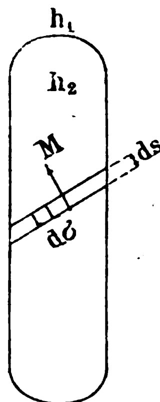


Fig. 37.

Dans la zone 2, découpons une tranche par deux surfaces de débit nul, distantes de ds, entre lesquelles l'intégrale a la valeur $M ds$ (*fig*. 37). Sur la tranche d'une des surfaces de débit nul, prenons un élément de longueur $d\sigma$, et découpons entre les deux surfaces un petit élément de volume, ayant $d\sigma$ pour hauteur, et chevauchant sur les deux zones. Pour

nimum d'énergie, quand le coefficient h^2 est variable. Mais nous nous bornerons au cas où h prend deux valeurs, h_1, h_2, l'une à l'extérieur, l'autre à l'intérieur d'une surface fermée.

L'énergie à rendre minima est :

$$\frac{1}{8\pi}\int h^2 M^2 d\tau,$$

avec la condition $\int A dx + B dy + C dz = 4\pi i$.

On aura, comme précédemment, des lignes de débit et des surfaces de débit nul, normales à ces lignes ; et la relation $\int h^2 M d\omega = C^{te} = \mathfrak{F}_i$ s'appliquera encore à l'intégrale prise le long de ces surfaces, dans l'intérieur du circuit d'un courant i. On écrira, pour une surface quelconque limitée à ce circuit :

$$\int h^2 M \cos\eta d\omega = \mathfrak{F}_i.$$

L'énergie du système sera encore $\Sigma \frac{1}{2} \mathfrak{F}_i i$.

Nous poserons :

$$\mathfrak{F}_i = \int F dx + G dy + H dz;$$

et on aura cette fois :

$$h^2 A = \frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy},$$

$$4\pi i = \int \frac{1}{h^2}\left[\left(\frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy}\right) dx + \left(\frac{dH}{dx} - \frac{dF}{dz}\right) dy + \left(\frac{dF}{dy} - \frac{dG}{dx}\right) dz\right].$$

Si cette intégrale est prise dans une des zones où h est constant, on peut écrire :

$$4\pi h_1^2 i = \int \left(\frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy}\right) dx + \ldots$$

et, en transformant comme ci-dessus,

$$-4\pi h_1^2 i_1 dx_1 = \int d\tau \left[\frac{d}{dx}\left(\frac{dF}{dx} + \frac{dG}{dy} + \frac{dH}{dz}\right) - \Delta F\right]$$

et les équations similaires en dy_1, dz_1.

Dans l'autre zone, les équations seront les mêmes, sauf que h_1^2 sera remplacé par h_2^2. S'il n'y a pas de courant dans la seconde zone, le coefficient h_2^2 n'apparaîtra même pas, puisque le premier membre des équations s'annulera. Les équations du milieu homogène se retrouveront donc; il n'y a de changement que pour les éléments de volume, placés à cheval sur les deux zones.

Pour un circuit traversant la surface de séparation, on a :

$$\int_1 A dx + B dy + C dz + \int_2 A dx + B dy + C dz = 0.$$

Donc, pour le courant entier

$$\int h^2 (A dx + B dy + C dz)$$

$$= h_1^2 \int_1 A dx + B dy + C dz + h_2^2 \int_2 A dx + B dy + C dz$$

$$= (h_1^2 - h_2^2) \int_1 A dx + B dy + C dz.$$

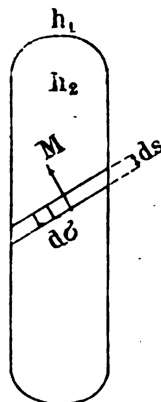


Fig. 37.

Dans la zone 2, découpons une tranche par deux surfaces de débit nul, distantes de ds, entre lesquelles l'intégrale a la valeur $M ds$ (*fig.* 37). Sur la tranche d'une des surfaces de débit nul, prenons un élément de longueur $d\sigma$, et découpons entre les deux surfaces un petit élément de volume, ayant $d\sigma$ pour hauteur, et chevauchant sur les deux zones. Pour

nimum d'énergie, quand le coefficient h^2 est variable. Mais nous nous bornerons au cas où h prend deux valeurs, h_1, h_2, l'une à l'extérieur, l'autre à l'intérieur d'une surface fermée.

L'énergie à rendre minima est :

$$\frac{1}{8\pi}\int h^2 M^2 d\tau,$$

avec la condition $\int A dx + B dy + C dz = 4\pi i$.

On aura, comme précédemment, des lignes de débit et des surfaces de débit nul, normales à ces lignes ; et la relation $\int h^2 M d\omega = C^{te} = \mathfrak{F}_i$ s'appliquera encore à l'intégrale prise le long de ces surfaces, dans l'intérieur du circuit d'un courant i. On écrira, pour une surface quelconque limitée à ce circuit :

$$\int h^2 M \cos\eta\, d\omega = \mathfrak{F}_i.$$

L'énergie du système sera encore $\Sigma \frac{1}{2} \mathfrak{F}_i i$.

Nous poserons :

$$\mathfrak{F}_i = \int F dx + G dy + H dz;$$

et on aura cette fois :

$$h^2 A = \frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy},$$

$$4\pi i = \int \frac{1}{h^2}\left[\left(\frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy}\right) dx + \left(\frac{dH}{dx} - \frac{dF}{dz}\right) dy + \left(\frac{dF}{dy} - \frac{dG}{dx}\right) dz\right].$$

Si cette intégrale est prise dans une des zones où h est constant, on peut écrire :

$$4\pi h_1^2 i = \int \left(\frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy}\right) dx + \dots$$

et, en transformant comme ci-dessus,

$$- 4\pi h_1^2 i_1 dx_1 = \int d\tau \left[\frac{d}{dx}\left(\frac{dF}{dx} + \frac{dG}{dy} + \frac{dH}{dz}\right) - \Delta F\right]$$

et les équations similaires en dy_1, dz_1.

Dans l'autre zone, les équations seront les mêmes, sauf que h_1^2 sera remplacé par h_2^2. S'il n'y a pas de courant dans la seconde zone, le coefficient h_2^2 n'apparaîtra même pas, puisque le premier membre des équations s'annulera. Les équations du milieu homogène se retrouveront donc ; il n'y a de changement que pour les éléments de volume, placés à cheval sur les deux zones.

Pour un circuit traversant la surface de séparation, on a :

$$\int_1 A dx + B dy + C dz + \int_2 A dx + B dy + C dz = 0.$$

Donc, pour le courant entier

$$\int h^2 (A dx + B dy + C dz)$$
$$= h_1^2 \int_1 A dx + B dy + C dz + h_2^2 \int_2 A dx + B dy + C dz$$
$$= (h_1^2 - h_2^2) \int_1 A dx + B dy + C dz.$$

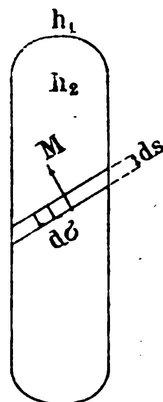


Fig. 37.

Dans la zone 2, découpons une tranche par deux surfaces de débit nul, distantes de ds, entre lesquelles l'intégrale a la valeur $M ds$ (*fig.* 37). Sur la tranche d'une des surfaces de débit nul, prenons un élément de longueur $d\sigma$, et découpons entre les deux surfaces un petit élément de volume, ayant $d\sigma$ pour hauteur, et chevauchant sur les deux zones. Pour

cet élément de volume, l'intégrale

$$\int d\tau \left\{ l\left[\Delta F - \frac{d}{dx}\left(\frac{dF}{dx} + \frac{dG}{dy} + \frac{dH}{dz}\right)\right] + m\left[\Delta G - \frac{d}{dy}\left(\frac{dG}{dx} + \cdots\right)\right] + p\,[\ldots] \right\}$$

aura pour valeur $(h_2^2 - h_1^2)\,\mathrm{M}\,ds\,d\sigma$.

Si nous supposons M connu, en chaque point de la surface de séparation des deux zones, on pourra compléter les équations du milieu homogène par des équations supplémentaires relatives aux éléments de volume chevauchant sur les deux zones. La forme de ces équations sera la même que dans la zone 1, pourvu qu'on imagine des courants fictifs, d'intensité égale à $\frac{h_2^2 - h_1^2}{h_1^2}\,\mathrm{M}\,ds$, tracés entre deux surfaces de débit nul, sur la séparation des deux zones.

Ces équations supplémentaires achèveront de déterminer M en chaque point, mais ne peuvent en donner l'expression sous une forme simple. Elles nous permettent toutefois de trouver F, G, H en fonction de M, quand M sera connu. En effet F, G, H devront, pour chaque élément de volume, satisfaire aux mêmes équations qu'en milieu homogène, à condition de multiplier i par h^2 et d'ajouter aux courants réels les courants fictifs, d'intensité $\frac{h_1^2 - h_2^2}{h_1^2}\,\mathrm{M}\,ds$. F sera l'intégrale $h_1^2 \int \frac{i\,dx}{r}$, où i sera l'intensité des courants tant réels que fictifs.

$\mathfrak{F}_i$ sera l'intégrale $\int \mathrm{F}\,dx + \mathrm{G}\,dy + \mathrm{H}\,dz$, étendue au circuit du courant réel i, et l'énergie du système sera la somme $\Sigma \frac{1}{2} \mathfrak{F}_i i$, prise pour tous les courants réels. Il n'y

a pas, dans cette somme, de terme $\mathfrak{F}_i i$ relatif aux courants fictifs; ceux-ci n'interviennent que pour la formation des fonctions F, G, H.

35. **Aimantation induite par les courants.** — Donnons au vecteur h^2M le nom de force magnétique, et à l'intégrale

$$\mathfrak{F}_i = \int h^2\text{M} \cos \eta d\omega = \int \text{F}dx + \text{G}dy + \text{H}dz$$

le nom de flux de force magnétique.

Il est facile de vérifier, en partant des formules ci-dessus, que les projections

$$h^2\text{A} = \frac{d\text{G}}{dz} - \frac{d\text{H}}{dy}, \quad h^2\text{B}, \quad h^2\text{C},$$

de la force magnétique, dérivent d'un potentiel $\Sigma\ (h^2 i\Omega)$, où Ω représente, à un facteur constant près, l'angle solide sous lequel un courant est vu d'un point de l'espace; dans cette somme Σ doivent figurer les courants fictifs.

On peut décomposer les courants fictifs en courants élémentaires, sans changer la valeur de Ω. Chaque courant élémentaire, entourant un élément $d\omega$, sur une surface de débit nul, a pour intensité $i = \text{M}ds$. Le produit $id\omega$ est égal à $\text{M}d\omega ds = \text{M}d\tau$. Ces courants, orientés dans un plan perpendiculaire au vecteur de la force magnétique, sont donc exactement définis comme les courants particulaires d'Ampère, équivalents à une aimantation proportionnelle à M. Or l'expérience nous apprend que le magnétisme induit par les courants est représenté par un vecteur parallèle et proportionnel à M. Si donc nous montrons que nos courants fictifs jouent, au point de vue des attractions et des courants induits, le même rôle que des courants réels, nous aurons interprété l'induction du magnétisme par les courants. Ce phénomène résulte des valeurs différentes de h^2 dans le corps magnétique et

dans le diélectrique; selon le signe de $h_1^2 - h_2^2$, le corps considéré sera magnétique ou diamagnétique par rapport à l'air où il est plongé.

Les lois d'attraction et d'induction se déduisent du potentiel électrodynamique comme en milieu homogène. Car l'énergie reste une fonction quadratique des intensités i. Pour le vérifier, multiplions par un même coefficient toutes les intensités i et tous les vecteurs de débit (A, B, C). On obtiendra un nouveau système où toutes les équations de condition $\int A dx + B dy + C dz = 4\pi i$ restent satisfaites. L'intégrale $\int h^2 (A^2 + B^2 + C^2) d\tau$, si elle était minima dans le premier système, le reste dans le second; la distribution d'équilibre n'est donc pas modifiée. L'énergie T se trouve multipliée par le carré du coefficient appliqué aux i. C'est donc une fonction homogène du second degré en i. Il en résulte, comme nous l'avons vu, les formules d'induction et d'attraction :

$$(H - Ri)\, dt = d\left(\frac{\partial T}{\partial i}\right),$$
$$X = -\frac{\partial T}{\partial x}.$$

Nous allons montrer que $\frac{\partial T}{\partial i}$ n'est autre que $\mathcal{F}_i$.

On a :

$$T = \frac{1}{2}\Sigma\left(i\frac{\partial T}{\partial i}\right) = \frac{1}{2}\Sigma(\mathcal{F}_i i).$$

Les termes en i_1^2, de T, ne peuvent se trouver que dans $i_1\frac{\partial T}{\partial i_1}$, et de même dans $i_1\mathcal{F}_{i_1}$; les termes en i_1 sont donc les mêmes, dans $\frac{\partial T}{\partial i_1}$ et dans $\mathcal{F}_{i_1}$.

Les termes en $i_1 i_k$ peuvent se rencontrer dans $i_1\frac{\partial T}{\partial i_1}$ et

dans $i_k \frac{\partial T}{\partial i_k}$, de même dans $i_1 \mathfrak{F}_{i_1}$ et dans $i_k \mathfrak{F}_{i_k}$. Dans $\frac{\partial T}{\partial i_1}$, les termes en i_k proviennent des termes en $i_1 i_k$ de T; il en est de même des termes en i_1 de $\frac{dT}{di_k}$; par conséquent les termes en $i_1 i_k$ de $i_1 \frac{\partial T}{\partial i_1}$ sont égaux à ceux de $i_k \frac{\partial T}{\partial i_k}$. Pour vérifier l'identité de $\frac{\partial T}{\partial i_1}$ et de $\mathfrak{F}_{i_1}$, il suffit donc de montrer que $i_1 \mathfrak{F}_{i_1}$ et $i_k \mathfrak{F}_{i_k}$ renferment les mêmes termes en $i_1 i_k$.

$\mathfrak{F}_{i_1}$ est l'intégrale $\int F dx + G dy + H dz$, prise tout le long du courant d'intensité i_1; F, G, H ont pour valeur $\int i \frac{dx}{r}$, $\int i \frac{dy}{r}$, $\int i \frac{dz}{r}$, l'élément (dx, dy, dz) appartenant à un courant réel ou fictif. S'il s'agit d'un courant réel d'intensité i_k, cet élément introduira dans $\mathfrak{F}_{i_1}$ des termes de la forme :

$$di_1 \frac{i_k dx_k}{r},$$

et dans $i_1 \mathfrak{F}_{i_1}$ des termes $i_1 di_1 \frac{i_k di_k}{r}$, qui se retrouveront dans $i_k \mathfrak{F}_{i_k}$.

Il ne reste donc à vérifier que l'identité des termes introduits par les courants fictifs.

Pour cela, décomposons tous les courants, réels ou fictifs, en petits éléments d'aire $d\omega$ et de cosinus directeurs l, m, p. Sans revenir sur des démonstrations bien connues, on sait que le potentiel électrodynamique de ces petits circuits, $\int \frac{dx_1 dx_2}{r}$, peut être remplacé par le potentiel réciproque de deux petits aimants, dont l'axe est perpendiculaire à la surface $d\omega$, et dont le moment magnétique est $id\omega$. Pour la formation du vecteur M, on peut aussi

se servir des aimants équivalents aux circuits élémentaires. La règle est de projeter (*fig.* 38) le petit aimant sur la ligne qui joint le point considéré (x, y, z) au petit aimant; la projection a pour valeur $id\omega\,(l\alpha + m\beta + p\gamma)$, et le vecteur M dérive d'un potentiel dont la valeur, en $(x, y\ z)$ est

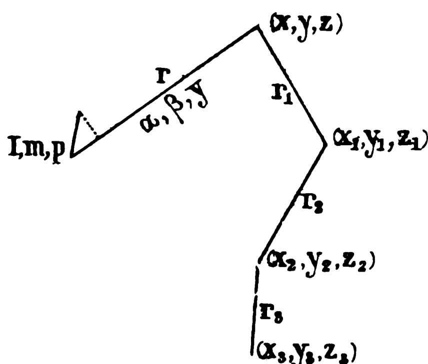


Fig. 38.

$$\frac{id\omega}{r^2}\,(l\alpha + m\beta + p\gamma).$$

Le magnétisme induit en (x_1, y_1, z_1) est proportionnel à M_1. Il pourra induire à son tour du magnétisme en x_2, y_2, z_2, et ainsi de suite. Le magnétisme induit en un point quelconque a pour origine un courant réel. Les valeurs successives des composantes du magnétisme induit seront, à un coefficient constant près,

$$id\omega\,\frac{d}{dx}\left(\frac{l\alpha + m\beta + p\gamma}{r^2}\right),$$

$$id\omega\,\frac{d}{dy}\left(\frac{l\alpha + m\beta + p\gamma}{r^2}\right),$$

$$id\omega\,\frac{d}{dz}\left(\frac{l\alpha + m\beta + p\gamma}{r^2}\right);$$

puis :

$$id\omega\,\frac{d}{dx}\left[\frac{\left(\alpha_1\frac{d}{dx} + \beta_1\frac{d}{dy} + \gamma_1\frac{d}{dz}\right)\left(\frac{l\alpha + m\beta + p\gamma}{r^2}\right)}{r_1^2}\right],$$

$$id\omega\,\frac{d}{dy}\left[\left(\ldots\right.\right.$$

$$id\omega\,\frac{d}{dz}\left[\left(\ldots\right.\right.$$

puis :

$$id\omega \frac{d}{dx}\left[\frac{\left(\alpha_2 \frac{d}{dx} + \beta_2 \frac{d}{dy} + \gamma_2 \frac{d}{dz}\right)\left(\alpha_1 \frac{d}{dx} + \cdots\right)}{r_2^2}\right]$$

et ainsi de suite.

Si on introduit les composantes (A, B, C), obtenues finalement, dans l'expression de $i_k \mathcal{F}_{i_k}$, relative à un courant i_k enveloppant un contour $d\omega_k$ (*fig.* 38 *bis*) on trouve un terme $i_k d\omega_k \left(l \frac{d}{dx} + m \frac{d}{dy} + p \frac{d}{dz}\right)\left(\frac{A\alpha + B\beta + C\gamma}{r^2}\right)$. Si on remplace A, B, C par sa valeur en fonction de $id\omega$, cette expression est entièrement symétrique en i_k et i; on trouverait le même terme dans $i\mathcal{F}_i$, en partant de i_k comme courant inducteur avec inductions successives suivant le même polygone.

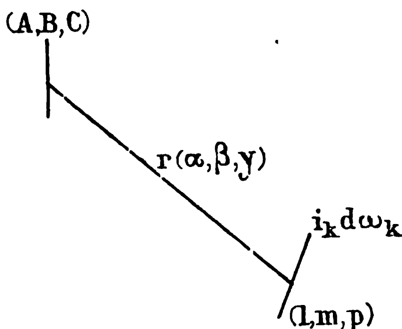


Fig. 38 *bis*.

On trouve donc bien les mêmes termes en $i_1 i_k$ dans $i_1 \mathcal{F}_{i_1}$ et $i_k \mathcal{F}_{i_k}$.

$\mathcal{F}_i$ s'identifiant avec $\frac{\partial T}{\partial i}$, la formule de l'induction deviendra :

$$(E - Ri)\, dt = d\mathcal{F}_i.$$

C'est la propriété bien connue du flux de force magnétique. Pour la formation de $\mathcal{F}_i$, les courants fictifs interviennent, comme les courants réels; ils jouent donc, au point de vue des courants induits, le même rôle que des courants réels.

Pour le calcul des forces appliquées, remarquons qu'on

peut décomposer les courants en petits circuits élémentaires ; car on ne change pas l'énergie T du système en ajoutant deux courants contigus, égaux et de signe contraire, et on ne change pas les mouvements virtuels possibles du système parce qu'on impose à ces petits courants élémentaires la liaison de rester contigus. Il suffira donc de connaître les résistances appliquées à une particule aimantée par induction, et celles qui s'opposent au mouvement d'un petit courant élémentaire.

Considérons d'abord le déplacement virtuel d'une particule aimantée par induction. Dans l'expression $X = -\frac{\partial T}{\partial x}$, la dérivée partielle est prise en maintenant constants tous les paramètres de position autres que x et toutes les intensités i des courants réels. Mais la variation de x modifiera les valeurs de M en chaque point de l'espace.

Décomposons la variation en deux phases, l'une faisant varier les M sans modifier x la seconde faisant varier x sans toucher aux M. Dans la première phase, les M n'ont pas cessé de satisfaire aux même équations de condition $\int A dx + B dy + C dz = 4\pi i$, puisque les courants n'ont pas changé de forme ni d'intensité. L'énergie partant du minimum compatible avec les équations de condition, sa variation sera nulle. Il n'y aura donc de variation de T que dans la seconde phase quand on fait varier x sans changer les M.

Cette dernière variation de l'énergie provient de ce que certaines valeurs de $M^2 d\tau$ se trouvent affectées du coefficient h_1^2 au lieu du coefficient h_2^2, ou inversement. Après déplacement du corps magnétique, l'intégrale $\int M^2 d\tau$, étendue à l'espace occupé par le corps, devient $\int \left(M^2 + 2M \frac{\partial M}{\partial x} dx\right) d\tau$. La variation de l'énergie sera

donc :

$$\frac{h_2^2 - h_1^2}{8\pi} dx \int 2M \frac{\partial M}{\partial x} d\tau ;$$

d'où :

$$-\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{h_1^2 - h_2^2}{8\pi} \int 2M \frac{\partial M}{\partial x} d\tau.$$

En chaque point du corps aimanté sera appliquée une force proportionnelle à $(h_1^2 - h_2^2)M$, et à $\frac{\partial M}{\partial x}$. Si, au lieu d'une particule aimantée, on avait un petit élément de courant réel, perpendiculaire à M, la force appliquée à cet élément serait $- h^2 i d\omega \frac{\partial M}{\partial x}$. C'est donc la même formule, pourvu que $i d\omega$ soit proportionnel à M, comme le magnétisme induit.

Considérons maintenant le mouvement virtuel d'un petit courant élémentaire. L'aimantation induite par ce courant est infiniment petite par rapport à l'aimantation induite due à tous les courants immobiles du système.

Si on forme la somme $\Sigma \mathfrak{F}_i i$, les courants fictifs du magnétisme induit par le petit courant élémentaire donneront des termes infiniment petits de premier ordre dans la fonction $\mathfrak{F}_{i_1}$ relative aux circuits immobiles de grandeur finie, et des termes infiniment petits de second ordre dans la fonction $\mathfrak{F}_{i_2}$ relative au courant élémentaire mobile. Nous pourrons négliger ces derniers termes, et, dans la variation de $\Sigma \mathfrak{F}_i i$, nous aurons à considérer :

1° La variation des termes où n'entrent que les courants réels ; elle donne, dans la dérivée $-\frac{\partial T}{\partial x}$, les forces exercées directement par les courants les uns sur les autres, déjà calculées en électrodynamique. Nous n'avons donc pas à en tenir compte dans le problème actuel ;

2° La variation des termes appartenant à la fonction $i_1\mathfrak{I}_{i_1}$ relative aux courants immobiles, et formés au moyen des courants fictifs induits par le courant mobile ;

3° La variation des termes appartenant à la fonction $i_2\mathfrak{I}_{i_2}$ relative au courant mobile, et formés au moyen des courants fictifs induits par les courants immobiles.

Nous savons que les termes du 2° sont égaux à ceux du 3°, les formules des produits $i_1\mathfrak{I}_{i_1}$, $i_2\mathfrak{I}_{i_2}$ étant entièrement symétriques en $i_1 i_2$. Il suffira donc de doubler les termes du 3°. Or, dans ces termes, la variation ne dépend que du déplacement du courant mobile sans variation d'intensité, et les courants fictifs restent aussi invariables, étant induits par des courants immobiles ; $\frac{\partial T}{\partial x}$ se calculera donc exactement comme pour des courants réels remplaçant les courants fictifs, avec la seule différence que la fonction $\mathfrak{I}_i$ ne doit être formée que pour les courants réels, non pour les courants fictifs.

Quand deux courants réels i_1, i_2 sont en présence, la fonction $i_1\mathfrak{I}_{i_1}$, réduite aux termes en $i_1 i_2$, est égale à $i_2\mathfrak{I}_{i_2}$. La variation $\frac{\partial T}{\partial x}\,dx$ est donc double de la variation de $i_1\mathfrak{I}_{i_1}$.

Dans le cas du magnétisme induit, il faut aussi doubler la variation du 3° pour tenir compte des termes du 2°. On trouve donc finalement, dans les deux cas, la même valeur de $\frac{\partial T}{\partial x}$; la même force est appliquée au courant mobile, en présence des courants fictifs du magnétisme induit, qu'en présence des courants réels de même intensité. Un courant réel, équivalent à un courant fictif au point de vue des courants induits, lui est encore équivalent pour les attractions.

Les courants fictifs, introduits dans nos formules par suite des valeurs inégales du coefficient h^2, ont donc exactement les propriétés des courants particulaires d'Ampère.

Il est bien évident que nous n'avons pas à expliquer pourquoi nos courants fictifs ne dégagent pas la chaleur de Joule. Il n'y a, en réalité, pas de courants particulaires; nous appelons de ce nom un paramètre auxiliaire, qui sert à calculer les fonctions F, G, H, et à représenter l'état stable. Il n'y a pas non plus de courants induits dans les circuits des courants fictifs; l'électricité induite dans un circuit est mesurée par $d\mathfrak{I}_{i_1}$, et la somme $\frac{1}{2}\Sigma\mathfrak{I}_i i$, qui représente l'énergie du système, ne doit s'étendre qu'aux courants réels.

36. **Chaleur dégagée en cas de magnétisme induit.** — Toutes nos formules électrodynamiques sont fondées sur le fait qu'un système de courants ne peut dégager aucune chaleur autre que l'effet Joule. Ce principe est donc également nécessaire à la validité de nos formules d'induction magnétique, qui ne sont que l'extension des formules électrodynamiques au cas d'un diélectrique hétérogène.

Cependant M. Cazin (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 533) a fait des expériences pour montrer que de la chaleur se dégage dans un aimant entouré d'une bobine, où passent des courants intermittents. La description des expériences ne permet pas de voir quelle partie de l'énergie fournie pour l'aimantation serait dépensée en chaleur; en outre, il ne semble pas que des précautions aient été prises pour supprimer les courants de Foucault dans le fer du noyau. Ces derniers, qui sont des courants induits, ont pu fournir une partie de la chaleur dégagée, sans qu'il soit possible de se rendre compte si cette partie était prépondérante.

D'autre part, une expérience industrielle journalière nous est donnée par les transformateurs de courants alternatifs qui fonctionnent avec des rendements de 95 p. 100 au moins, quand on a pris des précautions suffisantes

contre les courants de Foucault. Il est donc permis de dire que la variation de l'aimantation. dans leurs noyaux de fer doux, ne dégage pas de chaleur: ce résultat peut n'être qu'approché; mais l'approximation est de même ordre que celle que nous avons acceptée, au début de l'électrostatique, en attribuant un rendement parfait aux machines électriques. Les lois expérimentales de l'électricité, que nous avons cherché à interpréter, ne sont pas connues avec plus d'exactitude ; une seconde approximation exigerait probablement une nouvelle théorie. Nous pouvons donc accepter, comme suffisamment vérifié par l'expérience, le fait qu'il ne se dégage aucune chaleur dans le fer doux, où l'on fait varier l'aimantation induite. Les dégagements de chaleur seraient le fait des corps magnétiques imparfaitement doux, susceptibles d'hystérésis ; nous reviendrons sur ce phénomène en parlant du magnétisme permanent.

37. **Saturation.** — Nous avons admis, dans la recherche du minimum d'énergie potentielle, qu'au voisinage de ce minimum l'énergie était mesurée, dans chaque particule, par le carré d'un vecteur (A, B, C). Mais, si l'aimantation devient intense, on s'éloigne du minimum, et la formule $h^2(A^2+B^2+C^2)d\tau$ peut donner une approximation insuffisante. Si l'énergie prend une autre forme, le minimum ne correspond plus à la même distribution des vecteurs (A, B, C). Nous ne pouvons aborder le problème inextricable du minimum d'énergie potentielle, dans le cas où l'énergie est représentée par une fonction de forme quelconque. Nous essaierons seulement de nous rendre compte sommairement des changements apportés à la distribution des vecteurs M par une modification de la formule de l'énergie.

Quand l'énergie est représentée par $h^2(A^2+B^2+C^2)d\tau$, nous avons vu que $Mh^2d\omega$ garde la même valeur tout

le long d'un tube limité à des lignes de débit. Si (*fig.* 39) la valeur de h^2 passe de h_1^2 à h_2^2, avec h_1^2 plus petit que h_2^2, $Md\omega$ diminuera en passant de la zone 1 à la zone 2; à surface égale $d\omega$, M sera plus grand dans la zone 1 que dans la zone 2. C'est un phénomène bien connu que, dans un circuit magnétique comprenant un fer doux entouré d'air, les lignes de force se resserreront à la traversée du fer doux (*fig.* 40).

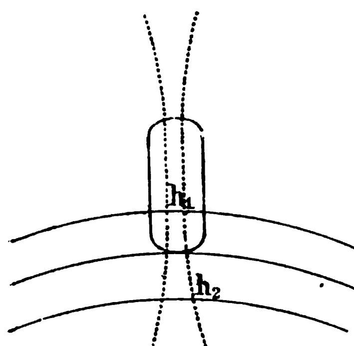


Fig. 39.

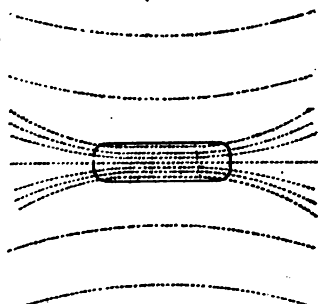


Fig. 40.

Si, pour une cause quelconque, h^2 augmente dans le fer doux, la densité des lignes de force, c'est-à-dire la valeur de M, diminuera.

Or, si l'énergie cesse d'être représentée par h^2M^2, mais prend une forme $h^2M^2 + K^2M^4$, l'effet produit sera analogue à celui d'une augmentation du coefficient h^2; tout au moins on peut prévoir que les modifications de l'état d'équilibre auront lieu, pour les deux cas, dans le même sens. Tandis que l'augmentation de l'intensité des courants inducteurs fera croître le magnétisme induit, un effet inverse pourra se produire, par suite de l'accroissement de l'énergie, plus rapide que h^2M^2. L'effet sensible sera le même que si le magnétisme induit cessait d'être proportionnel à la force magnétique; il commencera par

croître plus lentement que la force magnétique, et pourra finalement atteindre un maximum. Le fer doux sera saturé.

38. **Aimants permanents.** — Certains corps sont doués de force coercitive, c'est-à-dire qu'ils restent aimantés quand l'influence des courants a disparu. Un aimant permanent se comporte exactement comme un électro-aimant ; on est donc en droit d'admettre qu'il est le siège de phénomènes identiques, ou très analogues. Les données expérimentales sur les aimants permanents peuvent être représentées au moyen de courants particulaires fictifs, jouant le même rôle que ceux de l'aimantation induite ; mais les courants fictifs de l'aimantation permanente sont indépendants de l'existence de courants réels dans le système.

Étendons à cette donnée nouvelle la théorie de l'aimantation induite. L'énergie du système doit toujours être représentée par une somme de termes du second degré, $\int (a^2 + b^2 + c^2)\, d\tau$; car les lois de l'attraction et de l'induction, que nous retrouvons avec les aimants permanents, ont pour base cette forme de l'expression de l'énergie. En dehors des aimants permanents, le vecteur (a, b, c) se réduira au vecteur (A, B, C) des débits d'électricité. L'intégrale $\int a dx + b dy + c dz$ se confondra, dans ce cas, avec $\int A dx + B dy + C dz$. Mais, si le circuit d'intégration embrasse un des courants fictifs, d'intensité i_f, de l'aimantation permanente, on aura, en l'absence de tout courant réel,

$$\int a dx + b dy + c dz = 4\pi i_f,$$

tandis que :

$$\int A dx + B dy + C dz = 0.$$

En posant :

$$a = A + \alpha, \quad b = B + \beta, \quad c = C + \gamma,$$

on aura :

$$4\pi i_f = \int \alpha dx + \beta dy + \gamma dz;$$

α, β, γ sont les composantes de l'intensité magnétique permanente μ. S'il y a en outre des courants d'intensité i, l'expression de l'énergie sera homogène et du second degré en i et en μ.

Si α, β, γ étaient de simples coefficients constants, l'expression de l'énergie renfermerait des termes du 1er degré; aucune des formules établies pour l'électrodynamique et l'aimantation induite ne serait applicable, puisqu'elles reposent sur la forme quadratique de T. Il faut donc admettre que, même dans un aimant permanent, les composantes de l'aimantation peuvent varier. C'est le phénomène de l'hystérésis, que nous sommes conduits à considérer comme un des caractères essentiels de l'aimantation permanente.

De l'expression quadratique de T, nous avons tiré la formule des courants induits dans chaque circuit, en remarquant que, dans ces circuits, $(H - Ri)dt$ devait être une différentielle exacte; et nous avons trouvé, pour la valeur de cette différentielle, $d\left(\frac{\partial T}{\partial i}\right)\cdot$ Toutes ces conséquences doivent subsister. Mais, si nous introduisons les valeurs de $(H - Ri)dt$ dans l'équation de la conservation de l'énergie, nous reconnaissons que cette équation ne se vérifie plus, à moins d'ajouter un terme complémentaire à ceux qui représentent l'énergie dissipée en chaleur de

Joule. Nous avions admis que le travail fourni par les sources, diminué de la chaleur de Joule et du travail externe, représente la variation de l'énergie du système, ce qui s'écrit :

$$\Sigma [i(\mathrm{H} - \mathrm{R}i)\, dt] - \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x}\, dx - d\mathrm{T} = 0,$$

ou, en remplaçant $(\mathrm{H} - \mathrm{R}i)\, dt$ par sa valeur :

$$\Sigma \left[id \left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial i} \right) \right] - \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x}\, dx - d\mathrm{T} - 0.$$

Cette équation était satisfaite identiquement quand T était une fonction quadratique des i ; mais il n'en est plus de même s'il entre dans T une nouvelle variable μ. Le premier membre se réduit à $-\mu d \left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mu} \right)$. L'équation de la conservation de l'énergie cesse donc d'être satisfaite, à moins toutefois que la formule de Joule ne représente plus toute l'énergie dissipée à l'extérieur. Pour compléter l'expression de l'énergie dissipée, il nous faut admettre l'existence d'un terme complémentaire dq, dont la valeur est $\mu d \left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mu} \right)$.

Si nous nous reportons à la méthode qui nous a donné la valeur des termes $i(\mathrm{H} - \mathrm{R}i)\, dt$, nous voyons qu'elle repose sur l'intégrabilité des termes $(\mathrm{H} - \mathrm{R}i)\, dt$; les formules d'attraction et d'induction seraient complètement changées si tous les termes de l'énergie, divisés par une des variables i, ne donnaient pas une différentielle exacte. Dans le cas de l'aimantation permanente, où nous avons une nouvelle variable μ, le terme complémentaire de l'énergie dissipée, dq, doit donner encore une différentielle exacte pour la valeur de $\frac{dq}{\mu}$. C'est la condition nécessaire et suffisante pour que les formules connues

d'attraction et d'induction s'étendent aux aimants permanents.

Où se produit cette perte d'énergie, non comprise dans la formule de Joule ? Selon toute probabilité, dans l'aimant permanent, puisque l'expression de l'énergie perdue dépend du paramètre μ de l'aimantation permanente. Les aimants permanents sont généralement des corps conducteurs, dans lesquels peut se produire une transformation d'énergie potentielle en chaleur. Nous savons même positivement qu'il s'y produit un dégagement de chaleur, par suite des courants de Foucault, pour toute variation du champ magnétique. Mais avons-nous le droit d'appliquer sans modification la formule de Joule à ces courants de Foucault produits dans un corps magnétique ?

Le produit Ri^2 de la formule de Joule représente une fonction voisine du minimum, dépendant de la seule variable i ; c'est une expression tout à fait analogue à celle de l'énergie potentielle, due à un débit d'électricité M, que nous avons représentée par h^2M^2. Or cette formule h^2M^2 cesse d'être exacte dans le corps magnétique, où intervient un vecteur μ propre à l'aimantation permanente. De même il est admissible, et même probable, que ce vecteur μ intervient dans la formule de l'énergie dissipée par un courant. A une constante près, μ est homogène avec i et devra entrer symétriquement dans l'expression de l'énergie dissipée. Au lieu de Ri^2dt, il faudra écrire une formule plus générale

$$(R_1i^2 + R_2\mu i + R_3\mu^2)\,dt.$$

Le coefficient R_3 doit être nul, sinon il y aurait dissipation d'énergie en l'absence de tout courant. Le terme R_1i^2 est celui de la formule de Joule appliquée aux courants de Foucault, quel que soit leur circuit dans le

corps magnétique. Il reste donc un terme complémentaire :

$$dq = R_2 \mu i dt.$$

S'il s'agit de courants de très faible densité, répandus dans toute la masse du corps magnétique, les termes en $R_1 i^2 dt$ peuvent être négligés par rapport aux termes en $R_2 \mu i dt$; et de même les termes en $id\left(\frac{\partial T}{\partial i}\right)$ seront très petits, par rapport aux termes en $\mu d\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)$, dans la variation du T. Si on supprime ces termes négligeables, les intensités de ces faibles courants ne figureront plus dans l'équation de la conservation de l'énergie que par le terme complémentaire.

$$dq = \Sigma (R_2 \mu i dt),$$
$$\frac{dq}{\mu} = \Sigma (R_2 i dt)$$

sera une différentielle exacte.

Car $Ridt$ est la forme limite de $(Ri - H)\,dt$ pour les courants de Foucault induits dans un circuit dépourvu de force électromotrice. $(Ri - H)\,dt$ reste une différentielle exacte quand H devient infiniment petit. Cela suffit pour qu'on puisse appliquer aux aimants permanents les formules de l'électrodynamique et de l'induction. Le terme complémentaire de la dissipation de l'énergie, $\mu\Sigma (R_2 i dt)$, sera égal à $\mu d\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)$.

Il y a cependant des différences importantes entre le magnétisme permanent et le magnétisme induit.

Tandis qu'il n'y a aucune chaleur dégagée dans les circuits fictifs d'aimantation induite, il y a une perte d'énergie, transformée en chaleur, dans les aimants permanents soumis à une variation du champ. Cette perte, distincte de l'effet Joule, est mesurée par $\mu d\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)$, ou

plus exactement par :

$$\alpha d\left(\frac{\partial T}{\partial \alpha}\right) + \beta d\left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right) + \gamma d\left(\frac{\partial T}{\partial \gamma}\right),$$

les trois projections α, β, γ du vecteur μ pouvant être considérées comme variables indépendantes. T est égal à :

$$\frac{1}{2}\left(\alpha\frac{\partial T}{\partial \alpha} + \beta\frac{\partial T}{\partial \beta} + \gamma\frac{\partial T}{\partial \gamma} + \Sigma i\frac{\partial T}{\partial i}\right),$$

et peut être aussi mis sous la formule $\Sigma\frac{1}{2}(\mathcal{F}_i i + \mathcal{F}_\mu \mu)$.

Il y a, dans l'expression de T, des termes $\mathcal{F}_\mu \mu$ relatifs aux courants fictifs représentant l'aimantation permanente, tandis que ces termes n'existent pas dans l'expression de l'énergie due au magnétisme induit.

Nous avons vu que $\mathcal{F}_i$ est égal à $\frac{\partial T}{\partial i}$ et de même $\mathcal{F}_\mu$ est égal à $\frac{\partial T}{\partial \mu}$. Pour un petit courant particulaire, d'aire $d\omega$, avec cosinus directeurs l, m, p, $\mathcal{F}_\mu$ est égal à $(lA + mB + pC)\,d\omega$. Pour l'intensité du courant fictif, on devra écrire μds, si le courant représente l'action magnétique d'un petit cylindre de base $d\omega$ et de hauteur ds. Le terme en $\mu\,\mathcal{F}_\mu$ prendra la valeur $(A\alpha + B\beta + C\gamma)\,d\omega ds$; d'où :

$$A d\tau = \frac{\partial T}{\partial \alpha}, \qquad B d\tau = \frac{\partial T}{\partial \beta}, \qquad C d\tau = \frac{\partial T}{\partial \gamma}.$$

Le terme complémentaire de la dissipation de l'énergie prend la forme :

$$d\tau(\alpha dA + \beta dB + \gamma dC),$$

ce qui est la formule connue de la perte par hystérésis (*).

(*) En introduisant la perte par hystérésis, on fait disparaître le résultat, justement qualifié de paradoxal par MM. Vaschy, Duhem et Sarrau, qui ne laissait, dans l'expression de l'énergie d'un système,

A part ces différences on peut étendre aux aimants permanents le mode de représentation déjà employé pour le magnétisme induit, au moyen des courants particulaires d'Ampère. On retombe, par conséquent, sur les lois élémentaires de Coulomb et de Laplace, pourvu qu'on ne considère que des courants fermés en présence des aimants. Rappelons que les lois de Coulomb, de Laplace et d'Ampère ne sont que des moyens de calculer les forces exercées sur chaque partie du système ; il n'y a pas de force réelle, exercée à distance, entre aimants et courants. Nous n'avons pas à faire choix entre les diverses formules qui ont été proposées, depuis Ampère, pour exprimer les attractions entre deux éléments de courants. Toutes ces formules sont également justes, donnant toutes la même résultante, égale et contraire aux seules forces réelles, qui sont les résistances appliquées pour maintenir le système au repos.

39. **Dyssymétrie magnétique.** — Que représente, dans la formule de l'énergie, le vecteur μ de l'aimantation permanente ?

Nous allons montrer que ce vecteur doit figurer dans l'expression de T pour tout corps doué de la dyssymétrie magnétique. Cette dyssymétrie est celle d'un circuit circulaire parcouru par un courant dans un sens donné (*fig.* 41). Ce circuit n'est pas symétrique par rapport à un de ses diamètres, car la symétrie donnerait un courant de sens inverse. Il n'y a pas non plus

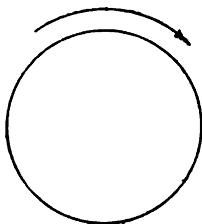


Fig. 41

symétrie par rapport au plan du courant, car un observa-

---

aucun terme dependant de la situation réciproque des aimants permanents et des courants. Les termes en μ reparaissent avec un coefficient dépendant de la situation réciproque des courants réels et fictifs.

teur, debout sur ce plan, voit le courant circuler de gauche à droite, tandis que l'observateur symétrique verrait le courant circuler de droite à gauche.

Représentons cette dyssymétrie par un vecteur $\mu\,(\alpha, \beta, \gamma)$, dont la direction est perpendiculaire au plan du circuit précédent, et dont la grandeur mesure l'importance de la déformation en chaque point d'un corps. Soit M (A, B, C), au même point, le vecteur de débit d'électricité.

L'énergie potentielle du système, comme toute autre fonction des coordonnées des points matériels, dépend, dans une mesure quelconque, des deux vecteurs M et μ.

Admettons qu'ils suffisent à représenter toute la déformation du corps, qui sera homogène si M et μ sont nuls.

L'énergie potentielle, étant minima ou maxima pour l'état homogène, sera de la forme :

$$lA\alpha + mB\beta + pC\gamma + \lambda\alpha^2 + \ldots$$

Il s'agit de montrer qu'elle ne peut pas être minima pour $A = B = C = o$, α, β, γ n'étant pas nuls ; c'est-à-dire qu'elle change de valeur quand on remplace (A, B, C) par (— A, — B, — C) (*fig.* 42).

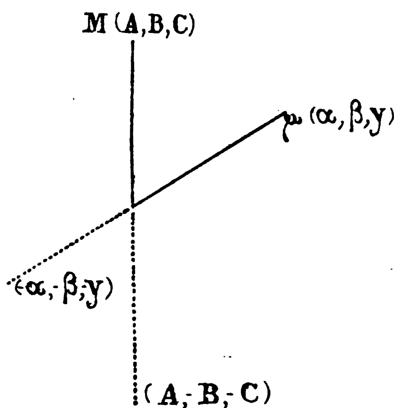


Fig. 42.

En effet, remplaçons à la fois (A, B, C) par (— A, — B, — C), et (α, β, γ) par $(-\alpha, -\beta, -\gamma)$. Le système (M, μ) est superposable au système (— M, — μ), et, comme le corps est homogène,

abstraction faite des deux vecteurs, l'énergie potentielle T (M, μ) est égale à T (— M, — μ). Mais le système (— M, — μ) n'est pas le même que le système (— M, μ); car, en raison de la dyssymétrie magnétique, μ ne peut pas être remplacé par le vecteur symétrique — μ. T (— M, — μ), égal à T (M, μ), n'est pas égal à T (— M, μ). On change donc T en changeant le signe de M seul; par suite, l'énergie potentielle, au voisinage du minimum, doit renfermer des termes en $A\alpha$, $B\beta$, $C\gamma$.

Tout corps qui a la dyssymétrie magnétique sera donc, à un degré quelconque, magnétique. Quant à préciser les conditions nécessaires pour que ces propriétés magnétiques deviennent, par leur ordre de grandeur, accessibles à l'expérience, c'est une question qui nous est interdite tant que nous n'avons aucune connaissance de la structure intime des corps.

La Terre, sphère supposée homogène tournant autour de l'axe des pôles, est, en vertu de sa rotation, un corps doué de dyssymétrie magnétique. On peut donc attribuer à cette dyssymétrie la cause du magnétisme terrestre. Il est vrai qu'il doit s'y joindre des conditions spéciales de composition, de structure ou de distribution de matériaux, peut-être de circulation de courants électriques; car une boule sphérique quelconque, tournant autour d'un axe, ne prend pas de propriétés magnétiques sensibles.

D'autre part, l'axe de dyssymétrie magnétique devrait coïncider avec l'axe d'aimantation, ce qui n'a pas lieu pour la ligne des pôles et celle des pôles magnétiques. Mais il faut remarquer que cette ligne des pôles magnétiques n'est pas fixe et qu'elle a un mouvement de précession autour de la ligne des pôles. Or cette rotation des pôles magnétiques rétablit la demi-symétrie du système magnétique par rapport aux pôles terrestres. Il semble qu'il y ait là un phénomène entièrement analogue au mouvement de précession de la Terre ou à celui d'une toupie : l'axe, dé-

placé de sa position stable, ne peut y revenir, et décrit un cône autour de cette position stable.

VIII.

PROPAGATION DES PERTURBATIONS ÉLECTRIQUES.

40. **Formule générale de propagation d'une perturbation quelconque.** — Avant de considérer spécialement la propagation des perturbations électriques, il est nécessaire d'établir une formule générale, applicable à la propagation d'une perturbation quelconque, dans un système dont l'équilibre est troublé en un point initial.

Soit a une fonction des coordonnées d'un point matériel et des coordonnées des points voisins, ainsi que des vitesses de ces points, et des forces qui s'exercent entre ces points. Comme nous n'admettons que des forces centrales, ces forces peuvent être exprimées en fonction des coordonnées, et, en dernière analyse, la fonction a ne dépend que des coordonnées et des vitesses des points matériels. Elle a une valeur déterminée en chaque point de l'espace.

Supposons qu'une condition d'équilibre stable du système s'exprime par l'équation :

$$a = C^{te}.$$

S'il se produit une petite inégalité entre les valeurs de a relatives à des points voisins, avec variation aussi très petite de $\frac{da}{dt}$, l'équilibre, ainsi troublé, tendra à se rétablir, puisqu'il est supposé stable; a tendra à retrouver une valeur commune à tous les points du système. Il y aura donc mouvement, en chaque point où a variera successivement pour se rapprocher de la valeur commune.

Nous nous proposons de trouver la formule générale de propagation de ce mouvement.

Les coordonnées d'un point matériel étant x, y, z, et celles des points voisins x_1, y_1, z_1, ..., x_k, y_k, z_k, ..., la fonction a, au point (x, y, z), dépendra de toutes les coordonnées et de leurs dérivées par rapport au temps :

$$\frac{dx}{dt} = x', \qquad \frac{dy}{dt} = y', \qquad \dots, \qquad \frac{dx_k}{dt} = x'_k \dots$$

On aura donc :

$$\frac{da}{dt} = \frac{\partial a}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial a}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \dots + \frac{\partial a}{\partial x_k}\frac{dx_k}{dt} + \frac{\partial a}{\partial x'}\frac{dx'}{dt} + \dots$$

$$\frac{d^2a}{dt^2} = \sum \frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + 2\sum \frac{\partial^2 a}{\partial x \partial y}\frac{dx}{dt}\frac{dy}{dt}$$

$$+ \sum \frac{\partial a}{\partial x}\frac{d^2x}{dt^2} + \sum \frac{\partial^2 a}{\partial x'^2}\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)^2$$

$$+ 2\sum \frac{\partial^2 a}{\partial x_k \partial x'_l}\frac{dx_k}{dt}\frac{d^2x_l}{dt^2} + 2\sum \frac{\partial^2 a}{\partial x'_k \partial x'_l}\frac{d^2x_k}{dt^3}\frac{d^2x_l}{dt^2}$$

$$+ \sum \frac{da}{dx'}\frac{d}{dt}\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right) + \dots$$

$\frac{d^2x}{dt^2}$, $\frac{d^2y}{dt^2}$; $\frac{d^2z}{dt^2}$ sont les accélérations des points matériels, ne différant des forces que par un facteur de masse ; ce sont donc des fonctions des coordonnées x, y, z, x_k, y_k, z_k.

Les dérivées de a, par rapport à x, y, ..., x_k, y_k, ..., x', y', ..., sont fonction des coordonnées et des vitesses. $\frac{d^2a}{dt^2}$ sera donc fonction des coordonnées x, y, ..., x_k, y_k, ..., et des vitesses $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$, ..., $\frac{dx_k}{dt}$, ...

Les coordonnées x, y, ..., x_k, y_k, ..., peuvent être exprimées au moyen de paramètres indépendants p, parmi lesquels seront les valeurs de a, en chaque point de l'espace, autour du point considéré : soit $a_{(\xi, \eta, \zeta)}$, cette valeur de a pour un point dont les coordonnées sont ξ, η, ζ,

et qui ne coïncide pas nécessairement avec un point matériel (x, y, z) ; appelons $b_{(\xi, \eta, \zeta)}$ la dérivée $\frac{da}{dt}$ pour le même point.

On aura :

$$\frac{dx}{dt} = \sum \left[\frac{\partial x}{\partial p}\frac{dp}{dt} + \frac{\partial x}{\partial a}\frac{da}{dt}\right].$$

Les paramètres p étant indépendants de a, on peut admettre qu'ils n'ont pas changé, par suite du trouble de l'équilibre ; ils sont caractéristiques du système, aussi bien à l'état de mouvement qu'à l'état de repos ; les paramètres a ont seuls varié. Cependant les paramètres p, tout en n'étant pas modifiés par le trouble de l'équilibre, peuvent avoir des variations périodiques dépendant des mouvements permanents des points matériels dans l'état stable. Les facteurs $\frac{dp}{dt}$ ne sont donc pas tous nuls ; mais ceux qui subsistent ne dépendent que de la nature du corps ; on peut les considérer comme des constantes ou des fonctions périodiques du temps, à coefficients constants. Dans les deux cas, $\frac{dp}{dt}$ sera un paramètre caractéristique de la nature du corps, au même titre que p ; $\frac{\partial x}{\partial a}$, $\frac{\partial x}{\partial p}$ sont des fonctions des a et des p ; $\frac{dx}{dt}$ se présente donc sous la forme $A + \Sigma B \frac{da}{dt}$, dans laquelle A et B sont des fonctions des paramètres a, p et $\frac{dp}{dt}$.

$\frac{d^2a}{dt^2}$, qui ne dépend que des x et des $\frac{dx}{dt}$, est donc une fonction des a, des $\frac{da}{dt}$ et des paramètres caractéristiques de la nature du corps, les p et les $\frac{dp}{dt}$. Ces derniers pouvant

être considérés comme constants dans toute l'étendue du corps, les seules variables seront les a et les $\frac{da}{dt} = b$.

Au lieu des variables a et b, on peut prendre pour paramètres la différence entre la valeur de a et b au point ξ, η, ζ, et leur valeur particulière à l'origine des coordonnées :

$$\delta a = a_{(\xi,\eta,\zeta)} - a_{(o,o,o)}, \qquad \delta b = b_{(\xi,\eta,\zeta)} - b_{(o,o,o)}.$$

Pour un point très voisin de l'origine des coordonnées, on a :

$$\begin{aligned}\delta a = a_{(\xi,\eta,\zeta)} - a_{(o,o,o)} &= \xi \frac{\partial a}{\partial \xi} + \eta \frac{\partial a}{\partial \eta} + \zeta \frac{\partial a}{\partial \zeta} \\ &+ \frac{1}{2}\xi^2 \frac{\partial^2 a}{\partial \xi^2} + \frac{1}{2}\eta^2 \frac{\partial^2 a}{\partial \eta^2} + \frac{1}{2}\zeta^2 \frac{\partial^2 a}{\partial \zeta^2} \\ &+ \xi\eta \frac{\partial^2 a}{\partial \xi \partial \eta} + \eta\zeta \frac{\partial^2 a}{\partial \eta \partial \zeta} + \xi\zeta \frac{\partial^2 a}{\partial \xi \partial \zeta},\end{aligned}$$

chaque dérivée étant prise avec sa valeur à l'origine des coordonnées. Une expression de même forme représentera δb.

La valeur, en un point donné, de $\frac{d^2 a}{dt^2}$, est fonction des valeurs de δa, δb, en tous les points voisins, et s'annule en même temps que les δa, δb de tous les points, la condition d'équilibre stable étant remplie quand a et b ont une valeur constante dans tout le système. La fonction $\frac{d^2 a}{dt^2}$ peut donc être développée suivant les puissances croissantes des δa_1, δa_2, ..., δa_l, ..., δb_1, δb_2, ..., δb_l, relatifs aux points $1, 2, \ldots, l$:

$$\begin{aligned}\frac{d^2 a}{dt^2} &= f(\delta a_1, \delta a_2, \ldots, \delta a_l, \ldots, \delta b_1, \ldots, \delta b_l, \ldots) \\ &= \Sigma \frac{\partial f}{\partial a_l}\delta a_l + \Sigma\left(\frac{1}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial a_l \partial a_m}\delta a_l \delta a_m\right) + \Sigma \frac{\partial f}{\partial b_l}\delta b_l \\ &+ \Sigma\left(\frac{1}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial b_l \partial b_m}\delta b_l \delta b_m\right) + \Sigma \frac{1}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial a_l \partial b_m}\delta a_l \delta b_m.\end{aligned}$$

Les dérivées $\frac{\partial f}{\partial a_l}, \ldots, \frac{\partial^2 f}{\partial a_l \partial b_m}$, ont ici leur valeur particulière au point considéré, pour lequel on calcule $\frac{d^2a}{dt^2}$.

En remplaçant, dans le développement, les δa, δb par leur valeur en fonction des coordonnées ξ, η, ζ, et supprimant les termes de degré supérieur à 2, en ξ, η, ζ, il vient :

$$
\begin{aligned}
\frac{d^2a}{dt^2} = {} & \alpha_\xi \frac{\partial a}{\partial \xi} + \alpha_\eta \frac{\partial a}{\partial \eta} + \alpha_\zeta \frac{\partial a}{\partial \zeta} \\
& + \beta_\xi \frac{\partial b}{\partial \xi} + \beta_\eta \frac{\partial b}{\partial \eta} + \beta_\zeta \frac{\partial b}{\partial \zeta} \\
& + A_\xi \frac{\partial^2 a}{\partial \xi^2} + A_\eta \frac{\partial^2 a}{\partial \eta^2} + A_\zeta \frac{\partial^2 a}{\partial \zeta^2} \\
& + B_\xi \frac{\partial^2 b}{\partial \xi^2} + B_\eta \frac{\partial^2 b}{\partial \eta^2} + B_\zeta \frac{\partial^2 b}{\partial \zeta^2} \\
(1) \qquad & + 2C_{\xi\eta} \frac{\partial^2 a}{\partial \xi \partial \eta} + \cdots \\
& + 2D_{\xi\eta} \frac{\partial^2 b}{\partial \xi \partial \eta} + \cdots \\
& + E_{\xi 2} \left(\frac{\partial a}{\partial \xi}\right)^2 + \cdots + 2E_{\xi\eta} \frac{\partial a}{\partial \xi} \frac{\partial a}{\partial \eta} + \cdots \\
& + F_{\xi 2} \left(\frac{\partial b}{\partial \xi}\right)^2 + \cdots + 2F_{\xi\eta} \frac{\partial b}{\partial \xi} \frac{\partial b}{\partial \eta} + \cdots \\
& + 2H_{\xi 2} \frac{\partial a}{\partial \xi} \frac{\partial b}{\partial \xi} + \cdots + 2H_{\xi\eta} \frac{\partial a}{\partial \xi} \frac{\partial b}{\partial \eta} + \cdots
\end{aligned}
$$

Dans cette expression, les α, β, A, B, C, D, E, F, H, sont des fonctions de la forme $\Sigma \xi \frac{\partial f}{\partial a_l}$, ou $\Sigma \xi \eta \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial a_l \partial a_m}$, etc.

Considérons l'une de ces fonctions, soit A. Elle prendra une certaine valeur A_0 à l'état d'équilibre stable ; sa valeur, pendant le mouvement, dépendra de la grandeur des déformations, c'est-à-dire des valeurs de a et de b, à l'origine des coordonnées et aux points voisins, a, a_1, a_2, ..., a_k, ..., a_l, b, b_1, b_2, ..., b_k, ..., b_l.

On aura donc :

$$
\begin{aligned}
A = A_0 &+ \Sigma\xi \frac{\partial a}{\partial \xi} \frac{\partial A}{\partial a_k} + \dots \\
&+ \Sigma\xi\eta \frac{\partial a}{\partial \xi} \frac{\partial b}{\partial \eta} \frac{\partial^2 A}{\partial a_k \partial b_k} \\
&+ \dots\dots\dots\dots
\end{aligned}
$$

$\frac{\partial A}{\partial a_k}$, $\frac{\partial^2 A}{\partial a_k \partial b_k}$, etc., prendront les valeurs correspondantes à $A = A_0$, c'est-à-dire à l'état stable ; cet état étant unique et bien déterminé, ces valeurs ne dépendent que de la nature du corps. En introduisant l'expression de A et les expressions analogues de α, β, B, C, ..., dans l'équation (1), et limitant la formule aux termes du second degré en ξ, η, ζ, on retrouve une nouvelle expression de $\frac{d^2a}{dt^2}$, de même forme que (1) ; mais cette fois les coefficients α, β, A, ..., seront des constantes caractéristiques du corps considéré.

L'égalité (1) est donc une relation générale entre les dérivées de a prises par rapport au temps et à l'espace. C'est l'équation différentielle de la propagation d'une perturbation, quelle que soit la nature de la fonction a, dont la variation trouble l'équilibre.

Cette équation peut se simplifier dans certains cas.

Si le système est symétrique autour de l'origine des coordonnées, les termes en $\frac{\partial a}{\partial \xi}$, $\frac{\partial a}{\partial \eta}$, $\frac{\partial a}{\partial \zeta}$, doivent disparaître. En effet ces termes, s'ils subsistent, sont prépondérants, étant du premier degré en ξ, η, ζ. Or ils changent de signe quand on échange les valeurs de a entre points symétriques par rapport à l'origine ; de sorte que $\frac{d^2a}{dt^2}$ change de signe dans un système symétrique par rapport à l'origine. Les deux systèmes ne sont donc pas égaux, ce qui est contraire à l'hypothèse. Pour que α, β, γ

s'annule ainsi, il suffit que la symétrie existe avant le mouvement de déformation, car deux déformations symétriques d'un système symétrique doivent donner les mêmes valeurs de $\frac{d^2a}{dt^2}$, non des valeurs de signe contraire.

Si le système est symétrique par rapport au plan $\xi O\zeta$, les termes en $\frac{\partial^2 a}{\partial\xi\partial\eta}$, $\frac{\partial^2 b}{\partial\xi\partial\eta}$, $\frac{\partial a}{\partial\xi}\frac{\partial a}{\partial\eta}$, etc., ..., disparaissent. Car, en remplaçant le système par un autre symétrique, les valeurs de η changent de signe, celles de ξ ne changent pas; les termes en $\frac{\partial^2 a}{\partial\xi\partial\eta}$, etc., ..., changent donc de signe; $\frac{d^2a}{dt^2}$, qui devrait conserver la même valeur dans un système symétrique, se trouvera changé; ces termes sont donc nuls.

Si la perturbation est suffisamment petite, les termes en $\left(\frac{\partial a}{\partial\xi}\right)^2$, $\frac{\partial a}{\partial\xi}\frac{\partial b}{\partial\eta}$, etc., deviennent négligeables par rapport aux termes en $\frac{\partial^2 a}{\partial\xi^2}$, $\frac{\partial^2 a}{\partial\xi\partial\eta}$, etc...

Supposons en effet que, pour les mêmes valeurs de ξ, η, ζ, on réduise dans un rapport m toutes les valeurs de $a - a_0$, $b - b_0$. Toutes les dérivées $\frac{\partial a}{\partial\xi}$, $\frac{\partial b}{\partial\xi}$, $\frac{\partial^2 a}{\partial\xi^2}$, $\frac{\partial^2 a}{\partial\xi\partial\eta}$, etc., se trouveront réduites dans le même rapport; les termes en $\left(\frac{\partial a}{\partial\xi}\right)^2$, $\frac{\partial a}{\partial\xi}\frac{\partial b}{\partial\eta}$, etc., sont réduits dans le rapport m^2, tandis que les autres sont réduits dans le rapport m; on pourra toujours prendre m assez petit pour rendre négligeables les termes multipliés par m^2.

Supposons en outre que la perturbation se propage suivant une onde plane, c'est-à-dire que les a et les b aient la même valeur dans toute l'étendue d'un plan d'une direction déterminée, par exemple perpendiculaire à $O\xi$.

Dans ce cas, les dérivées $\frac{\partial a}{\partial \eta}$, $\frac{\partial a}{\partial \zeta}$, $\frac{\partial b}{\partial \eta}$, $\frac{\partial b}{\partial \zeta}$, et les dérivées secondes en η ou ζ s'annulent toutes; par suite, il n'est pas nécessaire, pour annuler $\frac{\partial^2 a}{\partial \xi \partial \eta}$, que le système ait un plan de symétrie.

Il reste :

$$\frac{d^2 a}{dt^2} = A \frac{\partial^2 a}{\partial \xi^2} + B \frac{\partial^3 b}{\partial \xi^3}. \tag{2}$$

Si le coefficient B n'est pas nul, cette équation ne peut représenter un état permanent dans lequel a serait une fonction sinusoïdale de t et de ξ. Cette équation a pour intégrale :

$$a = Ce^{\gamma t} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{\xi}{\lambda}\right);$$

C et τ sont des constantes arbitraires; $\frac{\lambda}{\tau}$ et γ se tirent de A et B par les formules suivantes, qu'il est facile de vérifier :

$$\gamma = -B \frac{2\pi^2}{\lambda^2},$$

$$\frac{\lambda^2}{\tau^2} = A - \frac{\pi^2}{\lambda^2} B^2.$$

Il y aura, en chaque point de l'espace, une variation sinusoïdale de a, dont l'amplitude $Ce^{\gamma t}$ ira en diminuant avec le temps.

Mais si, au point initial du trouble d'équilibre, il se produit une succession de perturbations égales, à des intervalles τ, dont les effets se superposent les uns aux autres, la valeur de a, en chaque point de l'espace, sera représentée par

$$C \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{\xi}{\lambda}\right) e^{\gamma t} + e^{\gamma(t-\tau)} + e^{\gamma(t-2\tau)} + \ldots + e^{\gamma(t-n\tau)} + \ldots$$

Le coefficient de C $\sin 2\pi\left(\frac{t}{\tau}-\frac{\xi}{\lambda}\right)$ deviendra une série :

$$e^{\gamma\tau}+e^{2\gamma\tau}+\ldots e^{n\gamma\tau}+\ldots,$$

dont la valeur sera indépendante de t, les derniers termes de la série devenant négligeables quand t est très grand. Tout se passera, dans ce cas, comme si a se réduisait à l'expression C $\sin 2\pi\left(\frac{t}{\tau}-\frac{\xi}{\lambda}\right)$, et l'équation différentielle à la forme :

$$(3) \qquad \frac{d^2a}{dt^2}=A\,\frac{d^2a}{d\xi^2}.$$

Cette forme sinusoïdale du mouvement de propagation n'est donc pas liée à une forme particulière de la fonction a; c'est la forme générale d'une propagation quelconque, dans certaines conditions de symétrie du système où l'équilibre est troublé, moyennant certaines conditions initiales de l'ébranlement exprimées par l'hypothèse d'une onde plane et la périodicité de la perturbation.

Dans ce qui précède, nous avons supposé que la quantité a était définie, en chaque point, par un seul paramètre; on peut supposer que l'équilibre exige une valeur constante de plusieurs fonctions, a_1, a_2, ..., a_n, dépendant les unes des autres par des équations de liaison. Dans ce cas l'expression de $\frac{d^2a}{dt^2}$ sera analogue à l'expression (1), mais il faudra y ajouter de nouveaux termes, dans lesquels entreront les dérivées partielles de a_1, b_1, a_2, b_2, ..., a_n, b_n. Dans le cas d'une onde plane, supposons que a soit un vecteur situé dans le plan de l'onde, et défini par ses deux projections a_η, a_ζ. Si le système est, en chaque point, symétrique par rapport à un centre, et si les mouvements

sont très petits, les équations de la propagation seront :

$$\frac{d^2a_\eta}{dt^2} = A_\eta \frac{\partial^2 a_\eta}{\partial\xi^2} + A_\zeta \frac{\partial^2 a_\zeta}{\partial\xi^2} + B_\eta \frac{\partial^2 b_\eta}{\partial\xi^2} + B_\zeta \frac{\partial^2 b_\zeta}{\partial\xi^2},$$
$$\frac{d^2a_\zeta}{dt^2} = A_{\eta 1} \frac{\partial^2 a_\eta}{\partial\xi^2} + A_{\zeta 1} \frac{\partial^2 a_\zeta}{\partial\xi^2} + B_{\eta 1} \frac{\partial^2 b_\eta}{\partial\xi^2} + B_{\zeta 1} \frac{\partial^2 b_\zeta}{\partial\xi^2}.$$

Si rien ne distingue l'axe des η de l'axe des ζ, les coefficients des deux équations seront égaux pour les termes similaires ; c'est-à-dire qu'on aura :

$$A_{\eta 1} = A_\zeta, \qquad A_{\zeta 1} = A_\eta, \qquad B_{\eta 1} = B_\zeta, \qquad B_{\zeta 1} = B_\eta.$$

Posons :

$$A_\eta = A_\omega \cos\omega, \qquad A_\zeta = A_\omega \sin\omega,$$

les deux termes en $\frac{\partial^2 a}{\partial\xi^2}$ peuvent être remplacés par un terme unique, $A_\omega \frac{\partial^2 a_\omega}{\partial\xi^2}$, où a_ω sera la projection du vecteur a sur la direction qui fait l'angle ω avec l'axe η (*fig.* 43).

Si le système est symétrique par rapport au plan $\xi O\eta$, l'angle ω ne peut être égal qu'à zéro ou π. Sinon $\frac{\partial^2 a_\eta}{\partial t^2}$ dépendrait des dérivées partielles du vecteur défini par l'angle ω, et ne dépendrait pas de même du vecteur symétrique par rapport à $O\eta$. On ne peut même pas supposer $\omega = \frac{\pi}{2}$; car le

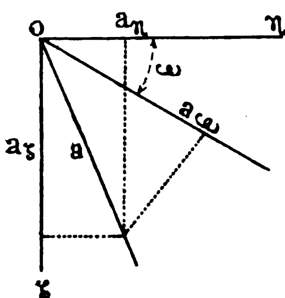


Fig. 43.

vecteur symétrique ferait, avec $O\eta$, l'angle $-\frac{\pi}{2}$, et non $\frac{\pi}{2}$, l'angle ω devant être décrit dans le sens $\eta\zeta$.

S'il y a symétrie par rapport à un plan passant par $O\xi$, on retombe donc dans le cas où a dépend d'un seul para-

mètre ; la perturbation se propage comme si elle était entièrement définie par un vecteur a situé dans un plan passant par $O\xi$, et ce vecteur ne dépendra que des autres vecteurs parallèles, tout le long de l'axe des ξ.

Si cette symétrie n'existe pas, mais si, les axes étant quelconques, rien ne distingue la direction $O\eta$ de la direction $O\zeta$, s'il n'y a, par conséquent, aucune direction singulière dans le plan des $\zeta O\eta$, on aura les équations :

$$(4)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{d^2 a_\eta}{dt^2} &= A_1 \frac{\partial^2 a_\eta}{\partial \xi^2} + A_2 \frac{\partial^2 a_\zeta}{\partial \xi^2} + B_1 \frac{\partial^2 b_\eta}{\partial \xi^2} + B_2 \frac{\partial^2 b_\zeta}{\partial \xi^2} \\ \frac{d^2 a_\zeta}{dt^2} &= A_1 \frac{\partial^2 a_\zeta}{\partial \xi^2} + A_2 \frac{\partial^2 a_\eta}{\partial \xi^2} + B_1 \frac{\partial^2 b_\zeta}{\partial \xi^2} + B_2 \frac{\partial^2 b_\eta}{\partial \xi^2}. \end{aligned} \right.$$

Un exemple d'un système sans direction singulière, et cependant sans plan de symétrie, nous est donné par un champ magnétique uniforme, parallèle à l'axe des $O\xi$. La direction du champ est perpendiculaire aux courants particulaires d'Ampère, que nous figurons par une courbe dans le plan des $\eta\zeta$ (*fig.* 44). Ces courants ont un sens déterminé, selon la position des pôles magnétiques ; les sens sont opposés, aux extrémités d'un même diamètre ; le courant particulaire n'est donc pas symétrique par rapport à $O\eta$.

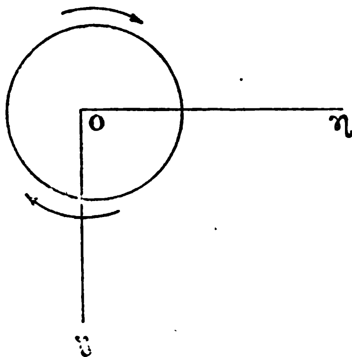


Fig. 44.

Pour intégrer les équations (4), il sera commode de changer de variable. Définissons le vecteur a par sa grandeur et par l'angle α qu'il fait avec la direction de l'axe $O\eta$. On aura, pour ces nouvelles variables comme

pour les précédentes, des équations de la forme :

$$(5)\qquad \begin{aligned} \frac{d^2a}{dt^2} &= \mathrm{A}\frac{\partial^2 a}{\partial\xi^2} + \mathrm{B}\frac{\partial^2 b}{\partial\xi^2} + \mathrm{A}_1\frac{\partial^2\alpha}{\partial\xi^2} + \mathrm{B}_1\frac{\partial^2\beta}{\partial\xi^2}, \\ \frac{d^2\alpha}{dt^2} &= \mathrm{A}'\frac{\partial^2 a}{\partial\xi^2} + \mathrm{B}'\frac{\partial^2 b}{\partial\xi^2} + \mathrm{A}'_1\frac{\partial^2\alpha}{\partial\xi^2} + \mathrm{B}'_1\frac{\partial^2\beta}{\partial\xi^2}, \end{aligned}$$

où β représente la dérivée $\frac{d\alpha}{dt}$.

Ces équations se simplifient, si l'on remarque que les α augmentent de π en changeant la direction conventionnelle des a positifs (*fig.* 45). On change ainsi le signe de tous les a, et par suite des $\frac{d^2a}{dt^2}, \frac{\partial^2 a}{\partial\xi^2}, \frac{\partial^2 b}{\partial\xi^2}$. Tous les angles α étant augmentés d'une même quantité, les $\frac{\partial^2\alpha}{\partial\xi^2}, \frac{\partial^2\beta}{\partial\xi^2}, \frac{d^2\alpha}{dt^2}$ ne sont pas changés.

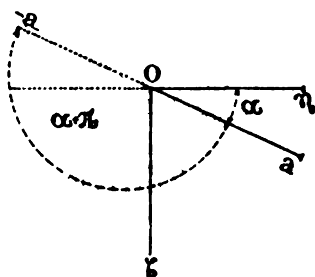


Fig. 45.

Les équations (5) devront encore être satisfaites, car rien ne distingue le sens des a positifs de celui des a négatifs. On aura donc :

$$\frac{d^2a}{dt^2} = \mathrm{A}\frac{\partial^2 a}{\partial\xi^2} + \mathrm{B}\frac{\partial^2 b}{\partial\xi^2} - \mathrm{A}_1\frac{\partial^2\alpha}{\partial\xi^2} - \mathrm{B}_1\frac{\partial^2\beta}{\partial\xi^2},$$

ce qui exige :

$$\mathrm{A}_1\frac{\partial^2\alpha}{\partial\xi^2} + \mathrm{B}_1\frac{\partial^2\beta}{\partial\xi^2} = 0,$$

$$\frac{d^2a}{dt^2} = \mathrm{A}\frac{\partial^2 a}{\partial\xi^2} + \mathrm{B}\frac{\partial^2 b}{\partial\xi^2}.$$

Et de même :

$$\frac{\partial^2\alpha}{\partial t^2} = \mathrm{A}'_1\frac{\partial^2\alpha}{\partial\xi^2} + \mathrm{B}'_1\frac{\partial^2\beta}{\partial\xi^2}.$$

$$\mathrm{A}'\frac{\partial^2 a}{\partial\xi^2} + \mathrm{B}'\frac{\partial^2 b}{\partial\xi^2} = 0.$$

Il est facile de s'assurer que ces conditions entraînent $A_1 = B_1 = A' = B' = o$, et qu'il ne reste que deux équations, chacune à une seule variable, déterminant a et α indépendamment l'un de l'autre.

Comme dans le cas d'une seule variable, on aura :

$$a = C \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{\xi}{\lambda}\right) e^{\gamma t};$$

ou encore, si la cause de l'ébranlement est une oscillation permanente de période τ,

$$a = C \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{\xi}{\lambda}\right) (1 + e^{\gamma\tau} + e^{2\gamma\tau} + \dots + e^{n\gamma\tau} + \dots).$$

Et de même :

$$\alpha = \alpha_0 + m\left(\frac{t}{\theta} - \frac{\xi}{\delta}\right) + C \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau_1} - \frac{\xi}{\lambda_1}\right)(1 + e^{\gamma_1\tau_1} + e^{2\gamma_1\tau_1} + \dots + e^{n\gamma_1\tau_1} + \dots).$$

Si le système était entièrement symétrique autour de l'axe des $O\xi$, le terme linéaire en $\left(\frac{t}{\theta} - \frac{\xi}{\delta}\right)$ devrait disparaître dans l'expression de α, car il implique une rotation du vecteur dans une direction déterminée, et non dans la direction inverse. Ce terme supprimé, il reste deux oscillations possibles : celle des valeurs du vecteur a, alternativement positives et négatives ; celle de la direction de a, de part et d'autre de la position moyenne. L'une ou l'autre de ces oscillations pourra se produire, sinon toutes deux, selon la nature du trouble initial de l'équilibre. Toutes deux peuvent donner des radiations susceptibles d'interférer. Si ces deux oscillations existent, on conçoit qu'il ne suffira pas, pour obtenir des interférences, d'établir une différence de phase entre les oscillations de deux vecteurs a, si on n'a pas fait coïncider en même temps les angles α; il sera donc en général impos-

sible de faire interférer des radiations émanant de sources différentes.

Si le milieu de propagation n'a pas de symétrie autour de l'axe des $O\xi$, par exemple s'il a la dyssymétrie magnétique, le terme linéaire en $n\left(\frac{t}{\theta}-\frac{\xi}{\delta}\right)$ devra en général reparaître dans l'expression de α. C'est le phénomène de la rotation du plan de polarisation.

Si le terme en $n\frac{t}{\theta}$ subsiste seul, tandis que $n\frac{\xi}{\delta}$ disparaît, la rotation aura lieu toujours dans le même sens, quel que soit le sens de propagation du rayon; un rayon réfléchi ne tournera pas en sens inverse du rayon précédent, mais, au contraire, la rotation totale sera doublée après réflexion. C'est ce qui se produit effectivement dans le cas de la rotation magnétique du plan de polarisation. Ce résultat était à prévoir, car la dyssymétrie du système est entièrement définie quand on se donne le sens du courant particulaire; la rotation du plan de polarisation ayant lieu, par exemple, dans le sens du courant, il en sera de même pour les deux rayons de sens inverse.

En revenant aux notations des équations (4), et en supposant les oscillations réduites à la variation de a:

$$a = C \sin 2\pi\left(\frac{t}{T}-\frac{\xi}{\lambda}\right),$$

les équations différentielles prendront la forme des équations d'Airy :

$$(6)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{d^2a_\eta}{dt^2} &= A\frac{\partial^2 a_\eta}{\partial\xi^2} + B\frac{\partial^2 b_\zeta}{\partial\xi^2},\\ \frac{d^2a_\zeta}{dt^2} &= A\frac{\partial^2 a_\zeta}{\partial\xi^2} + B\frac{\partial^2 b_\eta}{\partial\xi^2}.\end{aligned}\right.$$

Si au contraire le terme en $n\frac{t}{\theta}$ disparaît, tandis que le

terme en $\frac{n\xi}{\lambda}$ subsiste seul, le rayon réfléchi éprouvera la rotation inverse de celle du rayon incident, et les deux rotations s'annuleront. Par rapport au sens du rayon, la rotation aura toujours lieu dans le même sens, par exemple de gauche à droite. C'est ce qui devra se produire à la traversée des cristaux hémiédriques, comme le quartz; car leur dyssymétrie est la même par rapport à des rayons de sens inverse.

La rotation du plan de polarisation n'implique donc aucune hypothèse, sinon la dyssymétrie spéciale au milieu traversé. La théorie élastique de la lumière ne peut donner directement les équations de la rotation, parce que les premières hypothèses, sur lesquelles elle est fondée, commencent par supprimer les termes en $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$, $\frac{dz}{dt}$ dans l'expression de $\frac{d^2a}{dt^2}$. Ces termes ne peuvent plus être rétablis que moyennant des hypothèses compliquées. Mais ils doivent figurer dans les équations générales de propagation d'une rupture d'équilibre dans un système en mouvement permanent.

41. Vitesse de propagation des perturbations électriques. — Ce qui précède nous dispense de chercher, dans les propriétés particulières de l'électricité, la raison de la propagation des oscillations électriques à travers un diélectrique. Il suffit que l'équilibre électrique soit troublé en un point quelconque du diélectrique pour que le trouble se propage ; si le trouble initial a le caractère périodique, les équations de la propagation se présenteront sous une forme périodique, dans l'espace comme dans le temps. Quant à la propagation par ondes planes, on peut la considérer comme un cas particulier de la propagation par ondes sphériques, et celle-ci se produira, par raison de symétrie,

dans un milieu homogène autour du point initial de la perturbation.

Il ne peut s'établir un régime permanent de propagation que si la perturbation initiale est périodique ; mais une perturbation quelconque se transmettra, en régime variable, jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli. Le mécanisme intime du phénomène ne peut être bien différent, que le régime soit permanent ou variable. Quand on approche un corps électrisé d'un autre conducteur, l'équilibre est troublé, jusqu'à ce que ce conducteur soit électrisé par induction. L'induction électrique se transmettra comme ferait une décharge oscillante. Les deux phénomènes de transmission sont semblables ; les deux cas ne diffèrent que par la succession des états électriques dans la source.

Nous ne pouvons donc accepter la théorie de Maxwell qui admet la transmission instantanée de l'effet d'induction, pour en déduire les équations de la propagation des ondes électriques. Nous avons, en électrodynamique, considéré le temps de cette transmission comme négligeable ; mais nous ne pouvons plus le regarder comme nul quand il s'agit précisément de calculer la vitesse de propagation d'un effet identique.

Telle est, en effet, la question qui se présente. L'expérience a montré que la vitesse des ondulations électriques, égale à la vitesse de la lumière, était aussi représentée par le rapport de l'unité électromagnétique à l'unité électrostatique d'électricité. Pour interpréter cette égalité, voyons d'abord ce que représente le rapport des deux unités dans les formules de l'énergie électrostatique et électrodynamique.

Si le diélectrique est l'air, et si les densités électriques σ sont mesurées avec l'unité électrostatique usuelle, nous avons vu que l'énergie d'un élément de volume $d\tau$ est $2\pi\sigma^2 d\tau$.

Si l'on emploie l'unité électromagnétique, l'énergie d'un

système de courants est représentée par le potentiel électrodynamique $\int i_1 i_2 \frac{dx_1 dx_2 + dy_1 dy_2 + dz_1 dz_2}{r}$. Dans ce cas, l'énergie d'un élément de volume $d\tau$ est représentée par $\frac{1}{8\pi}(A^2 + B^2 + C^2)\,d\tau$, A, B, C ayant les valeurs définies au paragraphe 31 :

$$A = \frac{dG}{dz} - \frac{dH}{dy}, \text{ etc.}$$

Si on mesure l'électricité au moyen d'une unité quelconque, l'énergie du système devient :

$$h^2 \int i_1 i_2 \frac{dx_1 dx_2 + dy_1 dy_2 + dz_1 dz_2}{r},$$

et celle de l'élément de volume :

$$\frac{h^2}{8\pi}(A^2 + B^2 + C^2)\,d\tau.$$

$\frac{1}{h}$ est le rapport de l'unité électromagnétique à l'unité nouvelle choisie, qui sera, par exemple, l'unité électrostatique. Dans tout ce qui suit, nous emploierons l'unité électrostatique.

Nous avons vu que le vecteur (A, B, C) représente un débit de charge électrique, multiplié par le coefficient 4π. Ce débit est égal à la densité de la charge transportée, multipliée par sa vitesse u, et la valeur du vecteur (A, B, C) est $4\pi\sigma u$. L'énergie de l'élément de volume est donc :

$$\frac{h^2}{8\pi} \times 16\pi^2\sigma^2 u^2 d\tau = 2\pi h^2 \sigma^2 u^2 d\tau.$$

La définition des débits de charge électrique n'implique pas nécessairement un mouvement permanent ; cependant, pour représenter ce débit par un vecteur, il nous a fallu

supposer un mouvement permanent, le transport des charges ayant alors lieu tangentiellement au plan de la charge. Le coefficient h^2, dans l'expression de l'énergie, s'applique à un état permanent. Nous admettrons qu'il est également applicable à un régime variable, et que l'expression de l'énergie potentielle d'un élément de volume $d\tau$ reste, en régime variable, $2\pi h^2\sigma^2 u^2 d\tau$.

Supposons qu'on électrise un conducteur entouré d'air: des charges induites se produisent en tous les points du diélectrique, le trouble se propage de proche en proche. Les charges induites se transportent avec une vitesse u, qui est la vitesse de propagation de l'induction. Il résulte de ce transport une énergie potentielle, mesurée par $2\pi h^2 \int u^2\sigma^2 d\tau$. D'autre part, les charges induites donneraient, à l'état statique, une quantité d'énergie $2\pi \int \sigma^2 d\tau$. Nous admettrons que ces deux quantités d'énergie s'ajoutent, et que la somme est l'énergie potentielle du diélectrique pendant la propagation de l'induction.

Cette énergie potentielle est fournie par l'énergie de la source électrique. Mais la perte d'énergie de cette source ne se retrouve pas tout entière dans l'énergie fournie au diélectrique; il y a une perte d'énergie dissipée en chaleur. On ne peut, en effet, troubler l'équilibre sans déplacer des charges électriques sur les conducteurs, avec dégagement de chaleur: que ce soit en envoyant une décharge dans un fil ou en provoquant des étincelles dans un excitateur, l'effet est toujours le même, il y a de l'énergie potentielle dissipée en énergie cinétique.

Soit μ le rapport inconnu de l'énergie électrique, dépensée par la source, à l'énergie statique du diélectrique. La quantité d'énergie dissipée sera

$$(\mu - 1)\, 2\pi \int \sigma^2 d\tau - 2\pi h^2 \int u^2\sigma^2 d\tau.$$

Dans le cas d'une onde plane se propageant en milieu homogène, on peut admettre que la vitesse u est uniforme dans tout le diélectrique; car elle est donnée par une équation :

$$\frac{d^2\sigma}{dt^2} = A\frac{d^2\sigma}{dx^2},$$

équation dont nous ne savons pas calculer le coefficient A, mais dont l'existence nous est néanmoins connue, puisque l'équilibre exigerait une valeur constante de σ dans tout le diélectrique.

L'expression de l'énergie dissipée en chaleur devient donc :

$$2\pi(\mu - 1 - h^2u^2)\int \sigma^2 d\tau.$$

Comme dans le cas des courants, nous appliquerons ici le principe de la vitesse maxima de dissipation de l'énergie. Un nombre infini de mécanismes peuvent produire cette dissipation; celui qui s'établira effectivement sera celui qui rendra maxima l'énergie dissipée dans un temps t. Pour chercher ce maximum, nous supposerons une variation virtuelle de la vitesse de propagation u, et nous chercherons la condition pour que la variation correspondante de l'énergie dissipée soit nulle.

Si l'on considère une onde plane ayant pour origine les étincelles d'un excitateur, les charges σ prennent une valeur périodique dans l'espace; on peut admettre que leur distribution reste la même quelle que puisse être la vitesse u, la seule différence étant l'augmentation de la longueur d'onde; chaque élément $\sigma^2 d\tau$ aura donc, pour une même valeur de σ, un coefficient de volume $d\tau$ proportionnel à u. On peut considérer $\int \sigma^2 d\tau$ comme une quantité proportionnelle à u, étant donné ce mode spécial d'excitation. De même, si on considérait une décharge dans

un fil, la distribution des charges, tout le long du fil et dans le diélectrique qui l'enveloppe, peut être tenue pour indépendante de la vitesse u de propagation ; celle-ci est seulement proportionnelle à l'espace parcouru par l'onde plane, et, par conséquent, à l'élément de volume $d\tau$ correspondant à une valeur de σ. On aura donc toujours, pour $\int \sigma^2 d\tau$, une valeur Pu, dans laquelle P dépendra d'un mode d'excitation déterminé, mais ne variera pas pour une variation virtuelle de u.

L'expression de l'énergie dissipée devient

$$2\pi(\mu - 1 - h^2u^2)uP.$$

Cette expression ne dépendra de u que par le facteur $(\mu - 1)u - h^2u^3$, dont la dérivée devra s'annuler. Si μ est une quantité constante, ce que nous aurons à justifier, on aura $\mu - 1 - 3h^2u^2 = 0$:

$$h^2u^2 = \frac{\mu - 1}{3}.$$

L'expérience nous apprend que $h^2u^2 = 1$. Si nous trouvons μ égal à 4, l'application du principe de la vitesse maxima de dissipation nous aura conduit à un résultat conforme à l'expérience.

Pour l'évaluation de μ, il nous faut calculer l'énergie potentielle du système électrisé. Nous abandonnerons ici le mode de calcul consistant à faire la somme de l'énergie empruntée par le diélectrique, qui nous a donné la formule $2\pi \int \sigma^2 d\tau$.

On arrive au même résultat par la formule $\Sigma \int \text{H}de$, où le signe Σ est étendu à toutes les fractions des conducteurs dans lesquels s'est déchargée la source électrique ; l'intégrale $\int \text{H}de$ représente l'énergie fournie à

un conducteur pendant la charge, en partant du potentiel zéro jusqu'au potentiel H et la charge e. En première approximation, on peut remplacer $\int H de$ par $\frac{1}{2} He$, formule qui est rigoureuse à l'état statique. $\frac{1}{2} \Sigma He$ est donc l'énergie électrostatique cédée par la source aux corps voisins. Cette source, au potentiel H_0, perd une quantité d'électricité H_0E, et le rapport μ est la valeur de $\frac{H_0E}{\frac{1}{2}\Sigma He}$, avec la condition $\Sigma(e) = E$.

Pour calculer ΣHe, il nous faudrait avoir la loi de variation de H en fonction de e. Ce serait une erreur de chercher une relation entre H et e en faisant intervenir la capacité des conducteurs. C'est seulement à l'état statique qu'il y a une capacité, c'est-à-dire un rapport constant entre le potentiel et la charge d'un conducteur; pendant la propagation de l'onde, le potentiel, $H = \frac{P}{\partial e}$, dépend non seulement de la charge e du conducteur, mais encore de toutes les charges e dans les conducteurs voisins et de toutes les densités σ dans le diélectrique environnant. Soit le cas d'une décharge dans un fil indéfini. Nous ne savons rien sur la valeur du potentiel H en chaque point du fil, sinon que le potentiel est H_0 à la source, et qu'il est zéro au point extrême atteint par l'onde électrique. S'il s'agissait d'une décharge entre deux conducteurs, le long d'une étincelle électrique, nous aurions, aux deux extrémités de l'étincelle, deux potentiels H_0 et H_1, connus à chaque instant, et une loi de variation inconnue dans l'intervalle, le long de l'étincelle. Sur les valeurs prises par le potentiel entre les deux points extrêmes, il nous faut faire une hypothèse qui nous permette de calculer ΣHe.

Le cas de l'étincelle peut se ramener au cas du fil indéfini, en traitant chaque étincelle comme une succession de décharges dans un fil. Nous nous bornerons à envisager la décharge, dans un fil indéfini, d'un conducteur dont le potentiel H_0 reste constant ; en même temps les charges du diélectrique, enveloppant le fil, se propagent par onde plane. Puisque l'électricité se transmet avec une vitesse uniforme, des quantités égales d'électricité, de, correspondent à des abscisses égales, dx, le long du fil.

Quant à la loi de variation de H en fonction de x, il semble bien qu'on ne puisse hésiter qu'entre deux lois simples :

1° Une variation linéaire :

$$H = H_0 - mx,$$

avec $m = \frac{H_0}{x_1}$ quand l'électricité s'est propagée jusqu'à la distance x_1. Il en résulte :

$$\frac{1}{2}\int H de = \frac{1}{2}\frac{de}{dx}\int H dx = \frac{1}{2}\frac{de}{dx}\int (H_0 - mx)\,dx$$
$$= \frac{1}{2}\frac{de}{dx}\left(H_0 x_1 - m\frac{x_1^2}{2}\right) = \frac{1}{4}\frac{de}{dx} H_0 x_1$$
$$= \frac{1}{4} H_0 E.$$

2° Une variation sinusoïdale satisfaisant à l'équation :

$$\frac{d^2H}{dt^2} = A\frac{d^2H}{dx^2},$$

puisque la condition d'équilibre dans le fil est :

$$H = C^{te}.$$

La fonction sinusoïdale, oscillant entre H_0 et zéro, sera :

$$H = \frac{H_0}{2}\left(1 + \cos 2\pi\frac{x}{a}\right).$$

D'où :

$$\frac{1}{2}\int \mathrm{H}de = \frac{1}{2}\frac{de}{dx}\frac{\mathrm{H}_0}{2}\int dx\left(1 + \cos 2\pi\frac{x}{a}\right).$$

Si x est très grand par rapport à a, l'intégrale

$$\int \cos 2\pi\frac{x}{a}\,dx$$

devient négligeable par rapport à x, et l'on a encore :

$$\frac{1}{2}\int \mathrm{H}de = \frac{1}{4}\mathrm{H}_0\mathrm{E}.$$

Les deux hypothèses sur la loi de variation de H nous donnent $\mu = 4$, c'est-à-dire $h^2u^2 = 1$. Le rapport des unités, h, est l'inverse de la vitesse u de propagation des ondes.

42. Entraînement partiel des ondes par un corps en mouvement. — Supposons que la perturbation électrique se propage dans un corps en mouvement ; soit U la vitesse relative de la propagation dans ce corps, u la vitesse propre de ce corps, parallèle à U.

L'énergie électrodynamique sera représentée par $\int h^2\mathrm{U}^2\sigma^2 d\tau$. L'espace parcouru dans le temps t sera $(\mathrm{U} + u)\,t$. En introduisant ces modifications dans les formules du chapitre précédent, la quantité à rendre maxima sera :

$$3(\mathrm{U} + u) - h^2\mathrm{U}^2(\mathrm{U} + u).$$

u est une donnée du problème, et l'on doit calculer U. La dérivée qu'il faut annuler est :

$$3 - 3h^2\mathrm{U}^2 - 2h^2\mathrm{U}u = 0.$$

D'où :

$$U^2\left(1+\frac{2}{3}\frac{u}{U}\right)=\frac{1}{h^2}$$

$$U=\frac{1}{h}\left(1-\frac{1}{3}\frac{u}{U}\right),$$

ou, en négligeant les termes du second degré en $\frac{u}{U}$,

$$U=\frac{1}{h}-\frac{1}{3}u.$$

Tout se passera donc comme si la vitesse relative des ondes dans le corps gardait la valeur normale $\frac{1}{h}$, tandis que la vitesse d'entraînement u s'ajouterait partiellement à la vitesse relative $\frac{1}{h}$. La vitesse d'entraînement subit une réduction de $\frac{1}{3}$.

C'est, qualitativement, ce que montre l'expérience de Fizeau sur l'entraînement partiel des ondes lumineuses ; quantitativement, les résultats sont bien différents, puisque le coefficient de réduction de la vitesse d'entraînement était $\frac{7,8}{16}$ dans l'eau, tandis que l'entraînement était insensible dans l'air. Mais il faut prendre garde que la disposition de l'expérience de Fizeau (*fig.* 46) était tout autre que les données de notre calcul. La colonne d'eau ou d'air entraînée se renouvelait sans cesse. Si on assimile le mouvement lumineux à une transmission de charge dans un diélectrique, il n'est pas exact de dire que la vitesse était égale à la vitesse relative de la propagation dans le liquide ; il fallait en outre que les charges fussent animées d'une vitesse égale et contraire à la vitesse u du fluide, pour rester dans la partie verti-

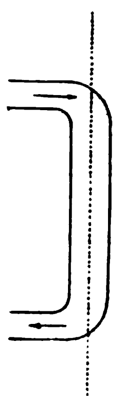


FIG. 46.

cale du tube, tandis que la colonne liquide s'écoulait dans le tube horizontal : U étant la vitesse relative de propagation, la vitesse des charges sera $U - u$ ou $U + u$, selon que le transport des charges se fait dans le sens de la propagation des rayons ou en sens inverse.

Si la vitesse des charges est $U + u$, on retombera sur la formule de l'état de repos, et la vitesse absolue $U + u$ sera toujours $\frac{1}{h}$, que le fluide soit en mouvement ou en repos ; ce résultat concorderait avec l'expérience de Fizeau dans l'air.

D'ailleurs une assimilation complète entre les ondes électriques et lumineuses est bien hasardée. Nous ne pouvons donc essayer une interprétation rigoureuse de l'expérience de Fizeau. Mais le calcul précédent suffit à montrer que cette interprétation est possible, sans recourir à l'hypothèse d'un éther indépendant des mouvements de la matière (*).

(*) L'inégal entraînement des ondes par les divers corps en mouvement pourrait être lié à l'inégale absorption des rayons lumineux. La transparence n'étant jamais parfaite, une partie de l'énergie lumineuse se transforme en chaleur dans le milieu traversé. Il en résulte un terme additionnel de correction dans l'expression de l'énergie potentielle dissipée en énergie cinétique. Ce terme est proportionnel à la quantité de matière traversée. Dans l'expérience de Fizeau, la traversée d'un tube d'eau, d'une longueur l, se fait dans le temps $\frac{l}{U + u}$. La quantité de matière traversée est proportionnelle à $l\left(1 + \frac{u}{U + u}\right)$; l'absorption donnera un terme $Al\left(1 + \frac{u}{U + u}\right)$, ou, en ne tenant compte que des termes introduits par le mouvement du liquide, $Al\frac{u}{U + u}$. Si l'on admet que, pour l'air, la formule de l'énergie dissipée n'est pas altérée par le mouvement d'entrainement, cette formule, corrigée dans le cas de l'eau, devient :

$$3(U + u) - h^2(U + u)^3 + A\frac{lu}{U + u}.$$

Le maximum est donné par l'équation :

$$3 - 3h^2(U + u)^2 - A\frac{lu}{(U + u)^2} = 0.$$

La valeur de U dépendra du coefficient d'absorption A. Le terme de

[illegible]. **Propagation en ligne droite.** — P[illegible] la [illegible] comme [illegible] en ligne droite à travers [illegible]. Mais [illegible] que ce fait [illegible] le prin[illegible] dissi[illegible]

[illegible] de charges suivant une [illegible]. Par [illegible] la [illegible] cette transmission sera [illegible] d'autres transmissions parallèles. On n'aura jamais une seule trajectoire, mais un faisceau de trajectoires.

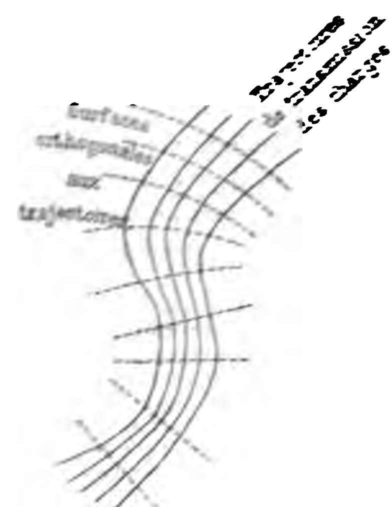


Fig. 47.

Si on trace des surfaces orthogonales à ces trajectoires (*fig.* 47), les charges transmises seront les mêmes, dans le même temps, pour tous les éléments de trajectoire compris entre deux surfaces orthogonales voisines. Les vitesses de transmission, v, seront proportionnelles aux longueurs des éléments de trajectoire, $dx = vdt$.

L'énergie potentielle due à la transmission d'une

---

correction de la vitesse sera linéaire en u, comme toute petite variation. Il sera toujours compris entre zéro et u : car, si la vitesse relative U atteignait la valeur $\frac{1}{h}$, la colonne de liquide traversée ne serait pas plus longue qu'à l'état de repos, et le terme additionnel, dû à l'absorption, disparaîtrait.

charge σ d'électricité, dans un espace $d\tau$, est $h^2u^2\sigma^2d\tau$. Prenons, pour élément $d\tau$, un cylindre dont la base ω est tracée sur une de ces surfaces orthogonales, et dont la hauteur est vdt. L'énergie potentielle correspondante est $\omega dth^2v^3\sigma^2$. Pour tous les éléments compris entre deux surfaces orthogonales, σ est le même ; h^2 est constant en milieu homogène.

La somme de l'énergie potentielle correspondant à tous les éléments compris entre ces surfaces est donc :

$$h^2\sigma^2dt\int v^3d\omega.$$

Le volume compris entre ces deux surfaces est $dt\int vd\omega$.

Pour une même décharge σ, et à égalité de volume $dt\int vd\omega$, la propagation doit se faire dans les conditions qui rendent minima l'énergie potentielle absorbée par le diélectrique :

$$h^2\sigma^2dt\int v^3d\omega.$$

Il s'agit donc de rendre minimum $\int v^3d\omega$, en laissant constant $\int vd\omega$. Ce minimum sera atteint quand toutes les vitesses v seront égales entre elles; les surfaces orthogonales aux trajectoires seront équidistantes, par suite planes ou sphériques. Les trajectoires normales à ces surfaces seront rectilignes. Tant que le milieu sera homogène, c'est-à-dire tant que h sera invariable, la propagation se fera en ligne droite.

IX.

QUESTIONS CONNEXES A LA THÉORIE DE L'ÉLECTRICITÉ

44. Analogies et dissemblances entre les ondes électriques et la lumière. — La propagation des ondes électriques présente des analogies avec la propagation de la lumière. La plus frappante est l'égalité des vitesses.

La périodicité est un caractère commun des deux phénomènes; mais on ne saurait y voir un indice d'analogie, puisqu'ils partagent cette propriété avec tous les phénomènes de propagation permanente.

Les phénomènes d'interférences des rayons lumineux polarisés permettent d'établir que l'action de la lumière, en chaque point d'un rayon lumineux, est mesurée par un vecteur perpendiculaire au rayon. Un rapprochement se présente immédiatement entre le vecteur de la lumière et le vecteur (A, B, C) des déformations électrodynamiques; celui-ci est aussi perpendiculaire au sens de la transmission des charges. Mais il faut bien remarquer que cette propriété de la transversalité n'est pas caractéristique du vecteur des débits d'électricité. Si une quantité quelconque, orientée dans un plan, se transporte tangentiellement à ce plan, le débit sera toujours représenté par un vecteur perpendiculaire au sens de la propagation; cette quantité pourra être l'aire d'une trajectoire, le moment d'une force ou d'une vitesse, une vitesse angulaire dans un plan, etc., aussi bien qu'une charge électrique.

S'il y a des analogies entre les deux phénomènes de propagation, il y a aussi de profondes différences, qu'il est difficile d'attribuer à l'inégale fréquence des oscillations.

Les rayons lumineux sont essentiellement rectilignes,

avec la petite correction de la diffraction. Les ondes électriques se propagent le long d'un fil sinueux.

Si la plupart des conducteurs sont opaques, tous les diélectriques ne sont pas transparents. La conductibilité d'un corps dépend de variations très légères de sa composition chimique ou de son état physique, qui ne semblent pas de nature à affecter sa transparence.

L'action lumineuse sur un corps opaque ne produit habituellement que de la chaleur ou des effets chimiques. Il n'y a rien d'analogue aux effets d'induction, caractéristiques de l'électricité, qui font d'un résonateur électrique une source nouvelle d'étincelles. Tout au plus pourrait-on comparer à l'induction les phénomènes de phosphorescence et de fluorescence ; mais la ressemblance est vague, et il est improbable qu'elle touche à la nature intime des phénomènes. D'ailleurs, les effets d'induction sont communs à tous les conducteurs, et ne diffèrent même pas quantitativement, selon la nature des conducteurs ; tandis que les phénomènes de phosphorescence et de fluorescence dépendent essentiellement de la nature des corps éclairés.

Ces différences profondes semblent les indices de deux phénomènes bien distincts ; et l'on peut se demander si les analogies ne résultent pas uniquement du mécanisme de la transmission, qui serait identique ou très voisin dans un même milieu de propagation, pour des sources d'énergie différentes. Le trouble de l'équilibre pourrait provenir d'une inégalité de température tout aussi bien que d'une inégalité de potentiel électrique ; et l'on conçoit qu'il puisse exister d'autres conditions d'équilibre, et par suite d'autres causes d'ébranlement du système.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 15, le mécanisme de la transmission d'énergie dépend d'une alternance dans l'état du corps diélectrique ou transparent. Supposons que l'état de ce corps soit suffisamment défini par la

température et la charge électrique. S'il s'agit d'un diélectrique, dont les atomes ne peuvent pas gagner d'énergie cinétique, la température du milieu de propagation ne pourra pas varier. A température constante, les alternances ne pourraient consister qu'en variations de charges ; ces variations sont possibles, même dans un diélectrique, pourvu que la somme algébrique des charges reste nulle pour chaque atome. Le mécanisme de propagation de l'énergie jouerait toujours de même, au moyen d'une transmission oscillatoire de charges électriques, quelle que puisse être la source d'énergie, électricité ou chaleur.

45. **Loi de Coulomb et loi de Newton.** — La simplicité des lois de Coulomb et d'Ampère vient de ce qu'elles traduisent une propriété géométrique des petites déformations. Ceci étant reconnu, nous sommes conduits à soupçonner quelque explication géométrique analogue, toutes les fois que les lois naturelles se présenteront sous une forme mathématique simple. Il n'y a aucun motif d'admettre *a priori* que les actions réciproques des corps sont régies par des formules simples ; mais, quand on ne considère que de petites modifications, les formules se réduisent à leur différentielle ou aux premiers termes de leur développement, et peuvent donner des résultats simples.

Or il y a une loi non moins simple, et presque de même forme que celle de Coulomb : c'est la loi de Newton, la loi des attractions à distance entre particules matérielles. On est invinciblement porté à chercher, pour cette loi, une interprétation géométrique analogue à celle de la loi de Coulomb.

Il faudra d'abord supposer l'espace entier rempli par une matière ténue, un éther, dont les particules peuvent subir des déformations, d'où résulte une variation de l'énergie potentielle. La déformation étant mesurée en chaque point par un vecteur (u, v, w), le surcroît d'éner-

gie potentielle sera représenté, pour chaque élément de volume $d\tau$, par $k(u^2 + v^2 + w^2)\, d\tau$. L'intégrale

$$k \int (u^2 + v^2 + w^2)\, d\tau$$

doit être égale à $\Sigma\left(\frac{mm'}{r}\right)$. Cette égalité peut être obtenue, avec une infinité de formes du vecteur (u, v, w).

La forme adoptée doit correspondre à un état d'équilibre stable ; par conséquent l'intégrale $\int k(u^2 + v^2 + w^2)\, d\tau$ doit être un minimum parmi une infinité de fonctions qui satisfont toutes à une même équation de condition ; à chaque forme de (u, v, w) correspond une équation de condition.

Pour fixer les idées, prenons arbitrairement la forme, déjà admise pour la loi de Coulomb,

$$(1) \qquad u = \frac{d}{dx}\left(\Sigma \frac{m}{r}\right), \quad v = \frac{d}{dy}\left(\Sigma \frac{m}{r}\right), \quad w = \frac{d}{dz}\left(\Sigma \frac{m}{r}\right).$$

L'équation de condition correspondante est :

$$(2) \qquad \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = 4\pi m.$$

Parmi toutes les fonctions satisfaisant à l'équation (2), c'est la forme (1) de (u, v, w) qui donne la valeur minima à l'intégrale

$$\int (u^2 + v^2 + w^2)\, d\tau.$$

Si cette équation de condition est reconnue exacte, elle donnera raison de la loi de Newton. Toute la question est de voir si elle s'impose comme donnée expérimentale ou comme conséquence d'un principe mécanique. En électricité, nous avons pu ramener à une équation similaire le fait expérimental de l'induction. Mais, quand

il s'agit de la loi de Newton, tout indice expérimental nous fait défaut, et toute hypothèse *a priori* se trouve arrêtée par des difficultés inextricables.

Toute notre mécanique est fondée sur la notion irréductible de masse; elle est calquée sur la loi de l'attraction astronomique. Pour nous faire une idée claire de l'énergie potentielle, nous avons dû imaginer des corps constitués, comme des constellations, par des points matériels s'attirant réciproquement comme des astres. Il nous est impossible de nous passer de cette notion première. Si nous cherchons à nous affranchir de l'idée d'attraction à grande distance, c'est au moyen des attractions à petite distance entre points matériels, et, à ces points matériels, il faut supposer une masse. Comment donc introduire une conception nouvelle de la masse? Et s'il faut s'en tenir à la conception primitive, comment en tirer l'équation (2) ou toute autre semblable équation de condition?

Le problème semble insoluble ou inaccessible. Il ne s'impose d'ailleurs pas à notre recherche avec la même force que pour la loi de Coulomb. En électricité, l'hypothèse des actions élémentaires à distance est nettement condamnée par l'expérience, qui nous montre le pouvoir inducteur spécifique lié à la nature du diélectrique, et la transmission successive des ondes à travers le milieu interposé. Il n'y a rien de pareil pour l'attraction astronomique. Il n'y a que la simplicité de la loi : l'esprit ne peut être satisfait s'il ne réduit cette loi simple à un théorème mathématique.

46. **Retour au principe de l'augmentation des forces vives.** — La théorie précédente a pris pour point de départ le principe de l'augmentation des forces vives. Nous en avons tiré des formules conformes à l'expérience. Faut-il voir, dans ce résultat, une entière confirmation du principe initial?

Il nous faut d'abord faire deux parts dans la théorie précédente. L'une prend pour point de départ quelques propriétés fondamentales de l'électricité supposées connues par expérience : l'induction, la conductibilité, la conservation de l'électricité. La seconde partie est l'interprétation mécanique de ces propriétés fondamentales : la recherche de la fonction électricité en est le début, et permet d'établir un parallélisme entre les lois de l'électricité et quelques théorèmes des systèmes de points matériels en mouvement permanent.

Si l'on s'en tient à la première partie, tout se réduit à montrer que l'équilibre électrique correspond au minimum d'énergie du système. Entre les formules expérimentales et les formules déduites de l'hypothèse du minimum d'énergie, la concordance est assez nette pour ne guère laisser de doute : ce sont bien deux expressions des mêmes faits. Il apparaît donc un rapprochement entre l'électricité et la thermodynamique, où l'équilibre dépend aussi d'un minimum, celui du potentiel thermodynamique. Il n'est pas bien hasardeux de conclure que les deux conditions d'équilibre se confondent et que l'énergie électrique ne diffère pas du potentiel thermodynamique.

On arrive d'ailleurs à la même conclusion en appliquant à l'électricité les notions courantes de la thermodynamique. Le potentiel thermodynamique U — TS se confond avec l'énergie U toutes les fois que l'entropie S est invariable, ce qui permet de la considérer comme nulle; l'entropie est invariable dans les phénomènes réversibles. La variation de l'état électrique étant un phénomène réversible, l'énergie électrique se confondra avec le potentiel thermodynamique.

En partant de ces notions thermodynamiques, nous pourrions reconstruire toute la théorie de l'électricité sans dire un seul mot de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique. Il suffirait d'admettre, comme généralisa-

tion des principes de la thermodynamique, que l'état stable de tout système correspond au minimum de potentiel thermodynamique. La recherche de ce minimum serait celui du minimum d'énergie totale, dans un ordre de phénomènes où l'entropie est toujours nulle. Si l'on s'interdit de donner une signification mécanique à ces fonctions de potentiel thermodynamique et d'entropie, les conséquences de la recherche du minimum ne s'en développeront pas moins, et l'on retombera sur les lois de Coulomb et d'Ampère.

On ne remonte au principe de l'augmentation des forces vives que si l'on cherche à donner une interprétation mécanique des propriétés de l'entropie. Ce n'est pas apporter une confirmation nouvelle de cette interprétation que de montrer l'équilibre électrique lié à la réalisation d'un minimum.

Il nous faut changer de point de vue, si nous passons à la seconde partie de notre étude ; elle est inséparable d'une interprétation mécanique de l'entropie. Ni la formule de la fonction électricité, ni la formule de Clausius pour la variation d'énergie d'un système, ni le théorème de l'invariabilité du produit Vθ, n'ont aucun sens, si l'on n'envisage pas des forces appliquées à des points matériels, si on ne distingue pas entre deux sortes d'énergie, cinétique et potentielle. Dans cette hypothèse, on ne peut guère se passer du principe de l'accroissement de l'énergie cinétique identifiée avec l'entropie.

Si l'on obtient, dans cette seconde partie, l'interprétation exacte des faits expérimentaux, le principe initial se trouvera confirmé. Chacun jugera, selon son sentiment, si les formules mathématiques se modèlent assez fidèlement sur les lois physiques. Nous avons dû nous borner à des formules générales, sans toucher aux propriétés particulières, qui dépendent de la nature intime et de la structure spéciale de chaque corps. S'il était pos-

sible d'atteindre ces propriétés spéciales à chaque corps, la vérification du point de départ serait bien plus précise ; il n'y faut pas songer présentement. Nous croyons du moins avoir montré que l'hypothèse mécanique permet de traduire simplement quelques lois physiques très générales.

NOTE A.

Nous ne pouvons suivre Maxwell dans son interprétation des formules de l'électrodynamique et de l'induction par les équations de Lagrange.

Maxwell prend, pour variables indépendantes, des paramètres de position des fils, x, et des paramètres y, dont les dérivées y' ne sont autres que les intensités des courants ; ce qui veut dire que y est la quantité d'électricité existant à l'amont d'une section du fil.

Le choix de ces variables indépendantes implique l'assimilation complète du courant au transport d'un fluide ; l'électricité est traitée exactement comme un corps en mouvement, doué d'une force vive. Ce fluide étant, en outre, incompressible, la quantité débitée à travers une section, avant un temps t, détermine parfaitement la position dans le fil, au temps t, de chacune des molécules en mouvement. Les paramètres x et y suffisent à déterminer à chaque instant les coordonnées ξ, η, ζ, de chacune des masses en mouvement, dont la force vive figure aux équations de Lagrange.

Il n'en est plus du tout de même si nous maintenons notre conception d'un mouvement permanent des points matériels du diélectrique, antérieur à l'électrisation, mais dont toutes les trajectoires sont modifiées par le passage des courants, de même qu'elles sont modifiées par une charge

statique. Les masses, dont la force vive doit figurer dans les équations de Lagrange, sont les points matériels du diélectrique. Les variables indépendantes doivent suffire à déterminer la position de ces points matériels ; elles doivent donc donner d'abord la figure des nouvelles trajectoires déformées, puis la situation d'un point matériel sur sa trajectoire. Or, dans cette conception, il est évident que la forme des trajectoires dépend de la valeur de l'intensité des courants ; les coordonnées des points matériels ne sont déterminées que si l'intensité des courants l'est aussi. Or l'intensité des courants n'est nullement déterminée par la valeur des paramètre de position et par la quantité d'électricité débitée à partir d'un instant initial. Il est facile de nous en assurer.

Supposons, pour simplifier, un seul courant d'intensité i, avec un coefficient de self-induction $\frac{1}{2}$ L, fonction des paramètres de position. La formule expérimentale de l'induction est :

$$(\mathrm{H} - \mathrm{R}i)\,dt = d\,(\mathrm{L}i).$$

D'où :

$$idt = dy = \frac{\mathrm{H}}{\mathrm{R}}\,dt - \frac{1}{\mathrm{R}}\,d\,(\mathrm{L}i)$$
$$= \frac{\mathrm{H}}{\mathrm{R}}\,dt - \frac{i}{\mathrm{R}}\,d\mathrm{L} - \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{R}}\,di.$$

Si on se donne les variations dy et dL, la variation di reste indéterminée ; elle dépend de la variation dt, c'est-à-dire de la vitesse du mouvement.

La variable y ne suffit donc pas, avec les paramètres de position, à déterminer l'intensité du courant, l'état de tout le système, les trajectoires et les coordonnées des points matériels ; ces variables ne peuvent servir à former les équations de Lagrange.

Le choix des variables de Maxwell implique *a priori* qu'il n'y a pas d'énergie potentielle dans le système de

courants. En effet cette énergie potentielle, si elle existe, dépend de la forme des circuits et de l'intensité des courants ; elle ne peut dépendre de la quantité totale d'électricité débitée par les courants antérieurement à un instant donné. On s'interdit donc de la calculer par le seul choix des variables. Or nous n'avons aucun motif *a priori* d'admettre que l'énergie du système est purement cinétique.

S'il y a de l'énergie potentielle, elle entrera, par ses dérivées, dans les équations de Lagrange, avec les forces extérieures; à chaque force extérieure F, correspondant à un paramètre p, il faudra ajouter une force intérieure $-\frac{\partial P}{\partial p}$. Les équations de Lagrange changeront complètement de forme et ne garderont plus aucune ressemblance avec les formules de l'électrodynamique. On ne peut maintenir l'analogie de forme qu'en raisonnant sur l'électricité comme sur un fluide matériel. Ce serait une justification de cette hypothèse spéciale, si l'application des équations de Lagrange était le seul moyen d'interpréter mécaniquement les formules expérimentales. Mais on arrive à ces formules par une voie toute différente, en admettant seulement que l'énergie du système est une fonction homogène du second degré. Nous n'avons donc aucune raison de revenir à l'hypothèse du fluide matériel, si contraire à tout ce que nous savons de l'électricité.

TABLE DES MATIÈRES.

I. — Électrostatique.

II. — Nature de l'électricité.

III. — Conductibilité.

IV. — La pile.

V. — **Les courants.**

VI. — **Électrodynamique.**

VII. — **Magnétisme.**

VIII. — **Propagation des perturbations électriques.**

IX. — **Questions connexes à la théorie de l'électricité.**

L'UNIFICATION DES PROFILS ET DES SPÉCIFICATIONS TECHNIQUES EN GRANDE-BRETAGNE

Par M. Emile BERNHEIM, Ingénieur au Corps des Mines.

Nous avons signalé en 1903, dans le *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale* (Juillet, p. 74 à 81), l'organisation et les débuts pleins de promesses de l'*Engineering Standards Committee* qui s'était constitué à Londres en 1901 pour la codification des fers et aciers profilés et dont les attributions s'étaient bientôt étendues à l'unification des profils et des spécifications techniques intéressant les constructions navales, les constructions civiles, les chemins de fer et leur matériel roulant, l'industrie électrique, les canalisations d'eau et de gaz, les ciments, etc., etc.

Au moment de cette publication, le Comité anglais avait déjà produit un premier fascicule de sections normales pour fers et aciers profilés destinés aux constructions navales, aux ponts et autres constructions et aux châssis de voitures et wagons [illegible], les travaux des diverses Commissions qui s'étaient partagé la vaste besogne du Comité étaient assez avancés pour que nous ayons cru utile de signaler l'origine, la composition, les attributions et l'organisation matérielle de l'*Engineering Standards Committee* à tous ceux de nos industriels et [illegible] qui [illegible] entre les Services publics et les grandes entreprises de travaux et de

transports et moins de variété dans les exigences de leurs Ingénieurs, pour la qualité des matériaux comme pour les formes à donner à la matière première.

Depuis cette époque, et sur l'initiative du Syndicat professionnel des Industries électriques, la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale (*Bulletins* de septembre 1904, juin 1905 et janvier 1906) a confié à une Commission spéciale, présidée par M. le Général Sébert, membre de l'Académie des Sciences, les études, consultations et démarches nécessaires pour préparer l'extension du système international des filetages aux vis de diamètre inférieur à 6 millimètres et continuer ainsi l'œuvre commencée en 1893 et sanctionnée en 1898 par la Commission Internationale de Zurich.

D'autre part, les Administrations de nos grands réseaux de chemins de fer ont poussé activement la codification des spécifications techniques, dont l'initiative avait été prise en 1901 par le Ministre des Travaux publics, M. Pierre-Baudin, si bien que dès maintenant la plupart des cahiers des charges pour les fournitures de matériel roulant sont unifiés pour nos sept grands réseaux.

En même temps la Section française de l'Association internationale des Méthodes d'essai continuait les études commencées en vue des tentatives d'unification entreprises avec le concours éclairé des Sections étrangères.

Nous serions probablement plus avancés encore dans la voie des unifications techniques sans les barrières qui séparent malheureusement chez nous les Ingénieurs d'origines diverses, les Associations industrielles ou scientifiques, les Services publics, et dans un même Corps de l'État les divers fonctionnaires; aussi importe-t-il de réagir contre ces tendances particularistes qui entravent si malheureusement des réformes utiles et des progrès intéressants à la fois pour les techniciens et pour tous

ceux qui ont à compter avec les exigences commerciales et la concurrence.

C'est pourquoi nous croyons utile de signaler brièvement ce qu'a produit depuis 1903 en Grande-Bretagne, par l'organe de l'*Engineering Standards Committee*, la coopération désintéressée, nous allions dire l'entente cordiale, des collectivités telles que :

1° Les cinq grandes Sociétés d'Ingénieurs :

Institution of Civil Engineers;

Institution of Mechanical Engineers ;

Institution of Naval Architects;

Iron and Steel Institute ;

Institution of Electrical Engineers;

2° *Les Sociétés et organisations diverses intéressant la marine :*

Institute of Marine Engineers;

North-East Coast Institution of Engineers and Shipbuilders ;

Institution of Engineers and Shipbuilders in Scotland ;

Bureau Veritas ;

Lloyd's Register of British and Foreign Shipping ;

British Corporation for the Survey and Registry of Shipping ;

3° *Les Associations de gens de Chemins de fer :*

Railway Companies' Association ;

Association of Railway Locomotive Engineers ;

Railway Engineers' Association ;

Light Railways and Tramways Association ;

Locomotive Manufacturers' Parliamentary Association ;

Railway Telegraph Superintendents' and Electrical Engineers' Conférence ;

4° Les autres *associations corporatives, scientifiques ou industrielles :*

Association internationale des méthodes d'essai ;

Royal Institute of British Architects ;

Institute of Chemistry ;

Institution of Heating and Ventilating Engineers ;

Institute of Gas Engineers ;

Incorporated Association of Municipal and County Engineers ;

British Association of Waterworks Engineers ;

Incorporated Municipal Electrical Association ;

Cycle Engineers' Institute ;

5° *Les Syndicats industriels :*

Steel Ingot Makers' Association ;

English and Scottish Forge Makers' Association ;

English and Scottish Steel Founders' Association ;

South Staffordshire Iron Masters' Association ;

Scottish Iron Manufacturers' Association ;

Steel Founders' Association of Great Britain ;

British Tube Association ;

Brass Tube Association ;

Association of Pipe Founders ;

Cable Makers' Association ;

Electrical Engineering Plant Manufacturers' Association ;

National Electrical Contractors' Association ;

6° *Les Services publics* :

Admiralty (Ministère de la Marine) ;

War Office (Ministère de la Guerre) ;

Board of Trade (Ministère du Commerce, des Travaux publics, de l'Industrie, de la Marine marchande, des Pêcheries) ;

Home Office (Ministère de l'Intérieur) ;

Crown Agents for the Colonies (Ministère des Colonies) ;

India Office (Ministère des Indes) ;

Calcutta Conference (Commission des Chemins de fer des Indes) ;

National Physical Laboratory de Bushy Park (près Londres) ;

General Post Office (Service des postes, télégraphes e téléphones) ;

London County Council (Conseil municipal de Londres).

Si l'on ajoute aux représentants officiels de ces divers services, Syndicats, Instituts, Associations ou Sociétés, les délégués des principales entreprises de construction et de transports, des usines métallurgiques, constructeurs-électriciens, Compagnies de docks, etc., on trouve dans l'*Engineering Standards Committee* un total de plus de 250 membres répartis selon leur spécialité entre le Comité exécutif, 13 Commissions et 22 Sous-Commissions, sous la présidence de Sir John Wolfe Barry (qui a succédé, en juin 1905, à feu M. James Mansergh), et avec le concours très actif du Secrétaire, M. Leslie S. Robertson.

Aucun des membres de l'*Engineering Standards Committee* ne reçoit ni honoraires, ni frais de déplacement : les subventions que cette œuvre reçoit, d'une part, des Sociétés d'Ingénieurs, Compagnies de Chemins de fer et autres organisations représentées, et, d'autre part, du Gouvernement (Budget du Board of Trade) (*), sont exclusivement affectées au fonctionnement matériel du Secrétariat, 28, *Victoria Street, à Londres* (*Westminster S. W.*), et au service des publications, confié à la maison *Crosby Lockwood and Son*, 7, *Stationers' Hall Court*, *Ludgate Hill*, *Londres E. C.*

Nous avons déposé à la bibliothèque de l'École Nationale supérieure des Mines la collection complète des publications parues depuis 1903, que nous devons à l'obligeance de M. le Secrétaire Leslie S. Robertson : la suite de la présente note n'a d'autre but que de donner de ces publications un court aperçu qui montrera, avec

---

(*) Pour chacun des exercices 1903-4 et 1904-5, 2000 livres, soit 50.000 fr. ; pour les deux exercices suivants, 1.500 livres et 500 livres, eu égard au montant des autres subventions.

les résultats déjà acquis, l'importance de l'œuvre accomplie jusqu'à ce jour.

FERS ET ACIERS PROFILÉS.

Ainsi que nous l'avons dit au début de cette note, les publications de l'Engineering Standards Committee ont commencé en 1903 (février) par les sections normales des fers et aciers profilés (*) pour ponts et constructions civiles, constructions navales et châssis de voitures, et wagons de chemins de fer.

On y trouve :

16	types de	cornières	égales de 1 à 8 pouces de côté (**).
30	—	—	inégales de 1 1/4 à 10 × 4.
20	—	—	à boudins de 4 × 2 1/2 à 12 × 4.
6	—	T à boudins de 7 × 5 à 12 × 6 1/2.	
7	—	lames à boudins de 6 à 12.	
8	—	L de 3 × 2 1/2 × 3 à 10 × 3 1/2 × 3 1/2.	
27	—	⊓ de 3 × 1 1/2 × 1 1/2 à 15 × 4 × 4.	
30	—	I de 3 × 1 1/2 à 24 × 7 1/2.	
22	—	T de 1 × 1 à 7 × 3 1/2.	

On retrouverait ces mêmes types, avec toutes les cotes de détail, l'aire, le poids en livres par pied, le centre de gravité, les moments d'inertie et de résistance, les rayons de gyration, etc., dans la publication n° 6, parue en juillet 1904 (***), dont plus de 1.600 exemplaires furent vendus dès la première année.

La même Commission des Ponts et Constructions civiles, qui avait collaboré à la préparation des séries de sections normales, s'est attachée à élaborer un projet de spécifica-

---

(*) *British Standard Sections*. Prix : 1 shilling.

(**) Le pouce anglais vaut $25^{mm},4$: la même unité est employée dans la suite de cette note.

(***) *Properties of British Standard Sections*. Prix : 5 shillings.

tion technique qui a été soumis à la Commission scientifique de l'Institut Royal des Architectes britanniques pour avoir ses observations. Cette spécification vient de paraître, en juin 1906 (*).

RAILS ET ÉCLISSES DE TRAMWAYS.

En juin 1903, parut sous le numéro 2 un fascicule de sections normales et spécifications techniques pour rails et éclisses de tramways (**).

Cinq planches de ce fascicule donnent en grandeur naturelle les sections normales de rails pesant 90, 95, 100, 105 et 110 livres par yard, et présentant uniformément des inclinaisons de 1/21 pour la table de roulement, de 12° pour les joues inférieures du champignon, de 7° pour les faces supérieures du patin, et de 83° et 78° pour les faces de la gorge respectivement les plus rapprochées et les plus éloignées de l'extérieur de la voie. L'épaisseur de l'âme verticale est uniformément de 1 3/16 en son milieu; la largeur totale de la tête varie de 3 1/2 à 3 31/32; la largeur du patin, de 6 1/2 pour les rails de 90 livres, atteint 7 pouces dans les 4 autres types; enfin la hauteur totale est de 6 1/2 pour 90, 95 et 100 livres, et de 7 pour 105 et 110 livres.

Les mêmes planches figurent les éclisses correspondantes, pesant, les intérieures 22 1/2 ou 26 livres par yard et les extérieures de 26 1/2 à 30 1/2. Leur épaisseur au milieu est de 3/4 à 25/32 pour les intérieures et 25/32 ou 13/16 pour les extérieures.

Cinq autres planches donnent les dimensions des rails

(*) *British Standard Specification for Bridges and General Building Construction*. Prix : 2sh 6.

(**) *Specification and Sections of British Standard Tramways Rails and Fishplates*. Prix : 21 shillings.

correspondants pour les parties de voie en courbe, où les ornières réservées aux boudins des roues mesurent 1 1/4 au lieu de 1 1/8, et l'épaisseur de l'aile intérieure du champignon mesure 27/32 au lieu de 1 1/2 ou 9/16 et 29/32 au lieu de 19/32 ; cela fait une série de rails pesant uniformément 6 livres de plus, par yard, que les rails d'alignement.

Dans les deux séries de profils, on trouve uniformément la cote 1/4, soit environ 6 millimètres 1/4, pour le rayon du congé du rail sur lequel vient rouler la gorge du boudin des roues; cette cote est bien en rapport avec le rayon de 3/8 (soit environ 9 et 1/2 millimètre) adopté uniformément pour la gorge du boudin des roues de tramways, dont la Pl. XI du fascicule donne le profil normal, avec face intérieure chanfreinée suivant un arc de cercle à grand rayon (3/4, soit environ 19 millimètres) commençant au niveau du roulement.

Les onze planches dont nous venons de parler sont précédées d'une spécification technique des rails et éclisses, en 8 pages, dont nous signalerons seulement les particularités suivantes.

L'acier pour rails et éclisses de tramways doit être obtenu au Bessemer acide ou au Bessemer basique ou par tout autre procédé accepté, et sa composition chimique doit être conforme aux prescriptions ci-après :

Carbone.........	de 0,40 à 0,55 p. 100
Manganèse.......	0,70 à 1,00
Silicium.........	0,10
Phosphore.......	0,08
Soufre..........	0,08

Les rails sont soumis à des essais mécaniques au choc et à la traction : dans ces derniers, on exige une résistance de 40 tonnes par pouce carré, soit environ 63 kilogrammes par millimètre carré, et un allongement de 12 p. 100 sur une longueur de 2 pouces, soit $50^{mm},8$.

La spécification fixe la longueur normale des rails (35, 45 ou 60 pieds) et des éclisses (2 pieds), avec les pourcentages tolérés en dessous.

Elle fixe également les autres tolérances et les emplacements et dimensions des trous à boulons et des trous à éclissage électrique.

Il n'est pas sans intérêt d'ajouter que les séries de types de rails ont été approuvées par le Board of Trade et sont employées actuellement par les plus importants constructeurs de tramways du Royaume-Uni et des Colonies.

RAILS DE CHEMINS DE FER.

Sous les numéros 9 et 11 parurent, en octobre 1904 et janvier 1905, les spécifications et sections normales des rails à double champignon (*) et des rails à patin (**), préparées par une sous-commission présidée par M. le Directeur Général du *Great Western Ry* (ancien Ingénieur en chef de la Voie) et comprenant un représentant de l'Administration ou des Colonies, un autre du Ministère des Indes, deux délégués de l'Association des Ingénieurs de Chemins de fer, trois délégués de Compagnies de Chemins de fer portant à six le nombre des réseaux représentés, enfin quatre fabricants de rails.

Cette double publication fut précédée d'un mémoire du Président de la Sous-Commission, M. James C. Inglis, discutant particulièrement les valeurs des angles d'éclissage à donner aux rails à double champignon et aux rails à patin et proposant respectivement 20° et 14°.

(*) *British Standard Specifications of Bull-headed Railway Rails.* Prix : 10sh 6.

(**) *British Standard Specifications of Flat-bottomed Railway Rails.* Prix : 10sh 6.

Pour les rails à double champignon, moins rigides transversalement que les rails à patin, M. Inglis a préféré 20° à 14° :

1° Parce que l'angle le plus grand donnerait aux joints plus de résistance transversale que celui de 14° ;

2° Parce que les éclisses dureraient plus longtemps ;

3° Parce que la force nécessaire pour serrer leurs boulons demeure dans des limites convenables.

Pour les rails à patin, M. Inglis n'a pas trouvé de motifs suffisants pour renoncer à l'angle de 14° (inclinaison de 1 : 4) sanctionné par la pratique sur les Chemins de fer des Indes, des Colonies et des États-Unis d'Amérique : il ne s'est notamment pas laissé influencer par cette considération qu'en France l'angle de 26° 1/2 (inclinaison de 1 : 2) paraissait avoir les préférences des principales Compagnies de Chemins de fer.

La Sous-Commission a adopté les propositions de son Président et fixé aussi indistinctement les cotes ci-après pour les rails des deux types :

Rayon de courbure de la table de roulement : 12 pouces = 305^{mm}.

Rayon du congé supérieur du champignon :

12^{mm},7	pour rails à double champignon de	100 à 85	livres par yard (*).
9^{mm},5	— —	80 à 60	—
	et pour rails à patins de	100 à 65	livres par yard
8^{mm},7	— —	60 à 45	—
6^{mm},3	— —	40 à 20	—

Rayon du congé d'éclissage :

7^{mm},9 pour rails à double champignon de 70 à 80 livres par yard.
6^{mm},3 pour tous les autres rails à double champignon et pour rail à partir de 100 à 65 livres par yard.

(*) 100 livres par yard représentent 45^{kg},4 pour 0^{m},91438, soit environ 50 kilogrammes par mètre.

5mm,5 pour tous les autres rails à doubles champignons et pour rails à partir de 60 à 45 livres par yard.
4mm,8 pour tous les autres rails à doubles champignons et pour rails à partir de 40 à 20 livres par yard.
Rayons des autres congés : 1mm,6.

Quant aux autres dimensions, nous nous bornerons à donner les principales pour les deux types de rails de 100 livres par yard (environ 50 kilogrammes par mètre).

	A double champignon	A patin
Hauteur totale	150mm	146mm
Hauteur de la tige (entre les points de rencontre des joues d'éclissage)	63mm	76mm
Largeur du champignon	60mm	60mm
Épaisseur de la tige	19mm	14mm,7

Les conditions de réception ne diffèrent pas sensiblement de celles indiquées ci-dessus pour les rails de tramways : à noter seulement qu'au lieu de mentionner spécialement le Bessemer acide ou basique comme procédé préféré de fabrication, on indique le Bessemer ou le Siemens-Martin, toujours avec la mention « ou tout autre procédé accepté par l'acheteur ».

PROFIL DES BANDAGES.

La standardisation des profils de bandages a été une des premières questions mises à l'étude par le Comité anglais, qui n'ignorait pas que c'est chose faite, depuis longtemps, aux États-Unis d'Amérique, en Suisse et sur les réseaux affiliés à l'Union technique des Chemins de fer allemands.

L'étude de cette question a été confiée à une Sous-Commission ainsi composée :

Président : M. James Holden, ingénieur en chef du matériel et de la traction du Great Eastern Ry ;

Membres délégués de l'Association of Railway Locomotive Engineers : M. G.-J. Churchward, ingénieur en chef du matériel et de la traction du Great Western Ry ;

M. James Manson, ingénieur des voitures et wagons du Glasgow and South-Western Ry ;

Représentants du Gouvernement : M. G. L. Eyles, ingénieur-conseil des colonies ;

M. F. Wolley-Dod, président de la Conférence des locomotives de Calcutta ;

Représentants de l'industrie : M. T. P. Reay, de la maison Kitson and Co. ;

M. J. M. Dobson, de la maison Hawkshaw and Dobson, ingénieur-conseil du Chemin de fer de Madras.

Dès la fin d'avril 1903, la Sous-Commission avait arrêté, pour être soumis à la Commission des locomotives, trois types de bandages pour roues extrêmes de machines, roues intermédiaires et roues de voitures et wagons.

Dans chacun de ces trois types, la table de roulement, inclinée de 1/20, se raccordait avec le boudin par une gorge de 5/8 de pouce de rayon, soit environ 16 millimètres, qui était bien en rapport avec le congé d'environ 12 et 1/2 millimètres de rayon adopté pour les rails normaux ; la partie active du boudin était formée d'un arc d'environ 47 et 1/2 millimètres de rayon se raccordant avec la gorge suivant une inflexion d'environ 68° sur l'horizontale ; enfin, l'extrémité du boudin était en fer de lance, comme en Amérique, les deux faces étant des arcs de cercle d'environ 16 millimètres de rayon.

La Commission plénière des locomotives avait adopté ces dispositions, et le bon à tirer des planches de profils normaux venait d'être donné lorsque le Secrétaire du Comité des Standards vint fortuitement à en causer, en juin 1903, avec un Ingénieur français qui depuis longtemps étudiait la question et avait essayé, en 1900, de formuler

les bases d'une entente entre les Compagnies françaises pour l'unification des profils des bandages.

Le projet anglais se trouvait d'accord avec cette formule pour la gorge de 16 millimètres de rayon; il en différait légèrement pour la partie active du boudin, mais il s'en écartait notablement pour la face intérieure des roues par le manque de chanfrein, et ce malgré les préférences marquées du Président de la Sous-Commission, qui déjà avait réalisé ce chanfrein sur des roues de matériel de chemins de fer d'intérêt local, mais qui n'avait pas réussi à faire prévaloir ses idées auprès de ses collègues des grands réseaux.

Il n'en fallut pas davantage pour déterminer le Secrétaire du Comité à proposer immédiatement à son Président d'ajourner l'impression des planches et de renvoyer l'affaire à la Sous-Commission, ce qui fut décidé séance tenante, en deux minutes de conversation téléphonique.

Depuis cette époque, plusieurs Compagnies anglaises ont mis à l'essai des profils à chanfrein, et les constatations faites jusqu'ici permettent de penser que cette disposition ne tardera pas à être adoptée en Grande-Bretagne, comme elle est sur le point de l'être sur tous les grands réseaux de France.

TYPES DE LOCOMOTIVES POUR LES INDES.

Sur la demande du Secrétaire d'État pour les Indes, l'Engineering Standards Committee a eu à déterminer les types de locomotives à employer dans cette partie de l'Empire britannique où le contrôle des chemins de fer est beaucoup plus serré qu'en Angleterre.

Cette tâche délicate a été confiée à la Commission des locomotives, présidée par Sir Douglas Fox, et comprenant le Président du Comité des chemins de fer des

Indes, des représentants de l'Administration des colonies, du Gouvernement de Nouvelle-Zélande et d'Australasie, conjointement avec des ingénieurs-conseils, des constructeurs de locomotives et des représentants des Compagnies de chemins de fer de Grande-Bretagne.

La Commission s'est bornée à fixer les dispositions et dimensions des types déjà les plus employés sur les chemins de fer des Indes, surtout pour la voie de 5 pieds 6 pouces ($1^m,676$), mais elle a bien laissé entendre que d'autres types devraient être prévus, d'une part pour les trains lourds de voyageurs et de marchandises, d'autre part pour les manœuvres de gare. Elle a d'ailleurs dû tenir compte des règlements administratifs du Gouvernement des Indes, qui limitent dans une certaine mesure le poids des locomotives.

Une première édition du rapport de la Commission a paru en novembre 1903 ; aussitôt après furent construites les premières locomotives-types, et leur mise en œuvre montra l'opportunité de reviser certaines spécifications et de publier une 2e édition (septembre 1905) du rapport de la Commission (*) ; le texte de ce rapport, très court, est accompagné d'instructions pour les dessinateurs et de recommandations, avec trois planches schématiques pour la voie de 5 pieds 6 pouces ($1^m,676$) et deux pour la voie de 1 mètre.

Les cinq types de locomotives ainsi arrêtés sont pourvus de foyers Belpaire, comme la plupart des dernières locomotives anglaises et de celles récemment construites pour les grands réseaux des Indes.

Les chaudières sont timbrées à 180 livres par pouce carré, soit environ $12^{kg},7$ par centimètre carré, et sont identiques pour locomotives à voyageurs ou machines à

(*) *Report of the Locomotive Committee on Standard Locomotives for Indian Railways*. Prix 10sh 6.

marchandises : la disposition télescopique est recommandée, avec diamètres maxima de 4 pieds 8 pouces 1/4 et 4 pieds 2 pouces 3/4 et tôles de 14^{mm},3 et 12^{mm},7 pour voie large et voie étroite.

Les soupapes sont du type Ramsbottom, déjà employé pour toutes les locomotives en service.

Les foyers sont en cuivre et les entretoises en cuivre ou en tout autre métal approuvé.

Les cylindres sont intérieurs pour les locomotives à voie large, et les châssis sont intérieurs pour celles à voie étroite.

La distribution est prévue à tiroirs équilibrés et coulisse de Stephenson pour la voie large ; pour la voie étroite, la Commission a préféré la distribution Walschaert comme étant extérieure aux châssis et aux roues, et par suite plus facile à visiter et graisser.

Les diamètres des roues ont été fixés de manière à utiliser des bandages identiques à ceux qui déjà sont les plus employés, savoir avec bandages de 76^{mm},2 ou 63^{mm},5 d'épaisseur :

Voie normale			Voie étroite
Voyageurs.....	1^{m},880		1^{m},448
Marchandises ..	1^{m},562	Trains mixtes..	1^{m},016
		Trains lourds..	0^{m},960

Dans la voie large, on n'a prévu qu'un type de locomotive à voyageurs, à 2 essieux accouplés et bogie, pesant en ordre de marche 51 tonnes (anglaises), dont 16,25 par essieu accouplé, avec tender à 3 essieux.

La locomotive-type à marchandises, avec tender identique, est à 3 essieux accouplés et pèse 48 tonnes en ordre de marche. Trois types plus lourds sont à l'étude, ainsi qu'une machine-tender.

Pour la voie étroite, les trois types (voyageurs, mixtes, marchandises) sont à 3 essieux accouplés et bogie, avec

un seul type de tender à 3 essieux : les locomotives pèsent en ordre de marche 33t,7, 33t,3 et 39t,5.

On trouvera d'autres détails dans une prochaine livraison de la *Revue générale des chemins de fer.*

ACIERS, CUIVRES ET ALLIAGES POUR LOCOMOTIVES.

Trois sous-commissions, composées chacune de cinq ingénieurs de chemins de fer et industriels, ont préparé, avec le concours de M. le professeur Unwin, membre du Conseil de l'Association internationale des méthodes d'essai, des spécifications normales pour les objets ci-après :

Tôles d'acier pour chaudières et châssis de locomotives et pour voitures et wagons;

Aciers divers pour bandages, essieux et ressorts ;

Cuivre et ses alliages pour plaques de foyer, tuyauterie, robinetterie, etc.

A cet effet, l'Engineering Standards Committee a sollicité utilement la collaboration de l'Association des ingénieurs du matériel et de la traction (Railway Locomotive Engineers of Great Britain and Ireland), qui a pour secrétaire l'ingénieur en chef du matériel et de la traction du South Eastern and Chatam Ry (M. Harry S. Wainwright, à Ashford, Kent), et qui avait déjà antérieurement arrêté un grand nombre de spécifications techniques uniformes du Royaume-Uni.

Les spécifications projetées sont actuellement examinées par la Commission des locomotives.

INSTALLATIONS D'ÉLECTRICITÉ.

Dès le mois de juin 1902, une Commission des Installations électriques s'était constituée sous la présidence de

sir William Preece, et peu de temps après le travail était partagé entre plusieurs Sous-Commissions, savoir :

Câbles-conducteurs ;
Télégraphes et téléphones ;
Générateurs, moteurs et transformateurs ;
Mesures et expériences de physique ;
Tramways électriques ;
Accessoires des usines électriques ;
Automobiles électriques.

Câbles-conducteurs. — Présidée par M. Robert Kaye Gray, ex-Président de l'Institut des Ingénieurs électriciens, cette Sous-Commission a pris pour base de ses travaux l'œuvre de Matthiessen et le rapport du Comité des câbles que ledit Institut avait publié, en 1900, dans ses *Comptes Rendus*. Avec le concours de l'Ingénieur en chef des Postes et Télégraphes du Royaume-Uni, la Sous-Commission a préparé un fascicule de résolutions et de tables de conducteurs en cuivre et de diélectriques qui a été publié en août 1904 (*).

Télégraphes et téléphones. — Sous la présidence de l'Ingénieur en chef des Postes et Télégraphes du Royaume-Uni, cette Sous-Commission a élaboré de 1903 à 1905 douze spécifications normales et 14 planches de types normaux pour conducteurs et petit matériel des lignes télégraphiques et téléphoniques, dont la collection a paru en août 1905 (**).

Générateurs, moteurs et transformateurs. — Ce sujet de première importance est étudié par une Sous-Commission qui comprend, sous la présidence du Colonel Crompton

(*) *British Standard Tables of copper conductors and thickness of dielectric.* Prix : 2^{sh} 6.
(**) *B. Standard, and Tables for telegraph material.* Prix : 10^{sh} 6.

(de la maison Crompton and Co.), des représentants de l'Amirauté, du ministère de la Guerre, des colonies, du Laboratoire national de Physique, de l'Association des constructeurs de machines électriques, et divers industriels.

A la suite d'envois de questionnaires aux intéressés et d'une consultation tenue en janvier 1904, au siège de la Société des Ingénieurs électriciens, un rapport provisoire (*) a été publié en août 1904, donnant à titre de recommandations une liste de voltages-types tels que :

110, 220, 440, 500 pour les basses pressions.
2.200, 3.300, 6.600, 11.000 pour les hautes tensions.
500 volts pour les courants continus destinés à la traction des tramways.

En même temps, la fréquence-type des courants alternatifs est fixée à 50 périodes par seconde.

Le rapport établit également une série de puissances pour les moteurs à courant continu et à courant alternatif. L'annonce de la publication prochaine d'un rapport définitif nous dispense d'entrer dans plus de détails.

Mesures et expériences de physique. — Cette Sous-Commission, présidée par le Dr Glazebrook, directeur du Laboratoire national de Physique, a été constituée en février 1903, pour l'exécution des recherches expérimentales nécessaires aux autres Sous-Commissions.

Le Laboratoire officiel et les maisons Crompton et Siemens ont entrepris parallèlement une série d'expériences pour la détermination de l'effet de la température sur les isolants ; les résultats de ces recherches ont été publiés en mai 1905 (**), sous forme de trois rapports, d'un ingé-

(*) *Interim Report on Electrical Machinery*. Prix : 2sh 6.
(**) *Report on the effect of temperature on insulating materials*. Prix : 5 shillings.

nieur du Laboratoire national, du Directeur des ateliers Crompton et Cie, à Chelmsford, et du Chimiste de la maison Siemens frères de Woolwich.

Le même Ingénieur du Laboratoire national de Physique, M. E. H. Rayner, avec le concours des principaux constructeurs électriciens qui ont bien voulu fournir le matériel nécessaire, a étudié la répartition de la température dans les bobines d'induction des dynamos, et rendu compte de ses intéressantes recherches dans un volumineux rapport publié en février 1905 (*).

La Sous-Commission des expériences de physique a également mené à bon terme la détermination des températures à l'intérieur des transformateurs, et une Sous-Commission spécialement chargée de ces appareils aura à tirer parti des expériences.

Enfin la même Sous-Commission a commencé, en juin 1905, à s'occuper des filaments de charbons pour lampes à incandescence et des étalons de lumière, avec le concours de l'Association des Électriciens municipaux.

Tramways électriques. — Cette Sous-Commission, sous la présidence de l'Ingénieur électricien du Board of Trade, s'est constituée, en 1903, pour l'unification du matériel des tramways électriques.

Il en est sorti, en août 1904, une spécification normale des mâts tubulaires en acier (**), et, en août 1905, un profil normal pour gorge de trolley (ouverture, 1 pouce 3/8 ; profondeur, 3/4 de pouce ; angle, 65° ; rayon de la gorge, 7/32) avec les limites de résistance à la rupture pour le câble du trolley (***).

(*) *Report on temperature experiments on field coils of electrical machines.* Prix : 5 shillings.

(**) *B. Standards for Tubular tramway poles.* Prix : 5 shillings.

(***) *B. Standards for Trolley groave and wire.* Prix : 1 shilling.

Automobiles électriques. — Présidée par M. W. Worby Beaumont, cette Sous-Commission a pris contact avec de nombreux constructeurs et usagers d'automobiles ainsi qu'avec les stations centrales d'électricité, pour recueillir toutes informations utiles.

Accessoires des usines électriques. — Sous la présidence de l'Ingénieur en chef des Services électriques de l'Amirauté, cette Sous-Commission a commencé à s'occuper, en 1905, des aménagements généraux, tableaux de distribution et instruments, règlements, etc.

Standardisation électrique internationale. — A côté de ces 7 Sous-Commissions, une Commission spéciale de correspondance étrangère s'est constituée, en novembre 1904, pour l'étude des questions se rattachant à l'unification internationale de la nomenclature et de la classification des appareils et machines électriques. Présidée par M. Alexandre Siemens et ayant pour secrétaire M. le Colonel Crompton, elle comprend, en outre, Sir William Preece, le Dr Glazebrook déjà nommé, l'Ingénieur chef du Service télégraphique du Royaume-Uni, l'Ingénieur électricien du Board of Trade, le Président de la Société des Ingénieurs électriciens, un représentant de l'Amirauté et deux industriels.

Délégué officiel du Gouvernement britannique et de l'Association des Ingénieurs électriciens anglais au Congrès international des Électriciens tenu à Saint-Louis en 1904, M. le Colonel Crompton y avait présenté un rapport démontrant l'opportunité d'adopter, pour les machines et appareils électriques, une nomenclature précise, d'établir des dimensions normales et d'adopter des conditions uniformes d'essai et de réception pour tout ce qui concerne le rendement, les variations de température et en général toutes les prescriptions de sécurité.

Après une longue et intéressante discussion, les délé-

gués officiels des Gouvernements représentés au Congrès votèrent à l'unanimité l'ordre du jour suivant :

« Il conviendrait de chercher à obtenir la coopération des principales Associations techniques de tous pays pour la discussion de la question de la Standardisation, en tout ce qui concerne la nomenclature et la classification des machines et appareils électriques, avec le concours d'une Commission internationale. »

Le Congrès confia aux représentants des divers pays le soin de notifier cette délibération aux principales Sociétés techniques et de les inviter à prendre telle initiative que chacune jugerait plus propice.

De là la constitution de la Commission de Standardisation électrique internationale, dont nous avons indiqué plus haut la composition et dont le secrétaire s'est immédiatement mis en rapport avec les Sociétés d'Électriciens d'Europe et d'Amérique pour préparer la réalisation du vœu émis par les Congressistes de Saint-Louis.

Nous croyons savoir que les propositions du Colonel Crompton ont été accueillies en divers pays, notamment aux États-Unis, où la standardisation électrique préoccupe depuis 1899 l' « American Institute of Electrical Engineers », et en Allemagne, où les Gouvernements confédérés ont déjà adopté les règles normales arrêtées en ces dix dernières années par le « Verband Deutscher Electrotekniker » pour la sécurité des installations électriques, et où la « Schiffbautechnische Gesellschaft » (l'équivalent de notre « Association technique maritime ») poursuivait, dès 1901, avec les Ingénieurs électriciens, la standardisation des engins électriques employés à bord des bateaux pour que ceux-ci puissent, dans n'importe quel port, recharger des accumulateurs ou remplacer tels ou tels organes ou se remonter en pièces de rechange, et pour que deux navires puissent s'entr'aider en cas de détresse.

BRIDES ET RACCORDS DE TUYAUX.

Profitant des études antérieures de l'Institut des Ingénieurs mécaniciens, une Commission spéciale de l'Engineering Standards Committee a établi des tables de dimensions pour les brides et raccords de conduites pouvant supporter des pressions d'ean de 200 livres par pouce carré, et des pressions de vapeur de 55, 125, 225, 325 livres par pouce carré. Ces tables ont été publiées en décembre 1904 (*).

FILETAGES.

En avril 1905 parut un rapport d'une Commission présidée par l'Ingénieur en Chef des Ateliers de construction de l'Etat-Major sur l'unification des filetages, recommandant pour les vis de 1/4 de pouce à 6 pouces de diamètre l'usage du *Système Witworth*, complété par une série spéciale à pas réduit (*British Standard Fine Screws Threads*) réclamée par les consommateurs pour les constructions exposées à des chocs ou des vibrations : dans cette série, les pas varient de 0,04 pouce à 0,2857, tandis que dans le système Witworth ils progressent de 0,05 pouce à 0,40 (**).

Pour les vis de diamètre inférieur à 1/4 de pouce, on recommande la série du Comité des filetages de l'*Association Britannique*, où les 25 diamètres sont exprimés à la fois en millimètres (de 6 à 0,25) et en pouces, ainsi que les pas (de 1 à 0,07), tandis que les autres cotes sont exclusivement exprimées en millimètres.

Un deuxième Rapport de la même Commission, égale-

(*) *British Standard Tables of Pipe Flanges*. Prix : 2^{sh},6.
(**) *British Standard Screw Threads*. Prix : 2^{sh},6.

ment publié en avril 1905, assigne des dimensions-types aux filetages des tubes et tuyaux en fer ou acier (*) et a été complété en mars 1906 par une feuille supplémentaire.

CIMENTS DE PORTLAND.

Les ingénieurs constructeurs trouveront des indications intéressantes dans la *British Standard Specification for Portland Cement* (**), qui a été établie par Sir W. Matthews, délégué du Ministère des Colonies, et M. Bertram Blount, délégué de l'Institut de Chimie, avec le concours des représentants autorisés des principaux producteurs et consommateurs de ciments.

Beaucoup de lecteurs des *Annales* constateront avec plaisir que l'article 11 de la spécification anglaise prescrit l'emploi de la méthode d'essai de M. l'Ingénieur en chef des Mines Le Chatelier, professeur au Collège de France.

ACIERS POUR LA MARINE.

En mai 1905 ont été publiées les *spécifications normales des aciers pour coques et machines* (prix : 2^{sh} 6) et des *aciers pour tôles de chaudières* (même prix).

Nous ne donnerons aucun détail sur ce sujet, qui n'intéresse pas la majeure partie des lecteurs des *Annales* (***), et nous croyons même devoir nous excuser de nous être un

(*) *British Standard Pipe Threads for iron or steel pipes and tubes.* Prix : 2^{sh},6.

(**) Décembre 1904. Prix : 2^{sh},6.

(***) On trouverait d'ailleurs, dans l'*Engineering* de 1906 (mai et juin), des articles intéressants sur la standardisation des machines marines.

peu trop étendu sur d'autres sujets, alors qu'il s'agissait surtout d'appeler l'attention sur l'ensemble de l'œuvre que l'Engineering Standards Committee a pu accomplir en quelques années, grâce au concours unanime des forces vives industrielles et scientifiques de la nation britannique.

Juin 1906.

BULLETIN.

STATISTIQUE DE L'INDUSTRIE MINÉRALE DES ÉTATS-UNIS EN 1903 ET EN 1904.

1° PRODUCTION DES MINERAIS ET MINÉRAUX.

SUBSTANCES	1903 POIDS	1903 VALEUR	1904 POIDS	1904 VALEUR
	tonn. métr.	francs	tonn. métr.	francs
Charbon. Anthracite	68.312.673	819.688.970	66.822.753	839.946.832
Charbon. Houille bitumineuse	250.700.949	1.690.851.518	251.298.483	1.614.438.582
Asphalte	54.512	4.551.381	77.216	5.613.986
Calcaire asphaltique	2.286	45.584	1.631	23.284
Grès bitumineux	35.040	611.240	17.814	370.189
Pétrole brut	12.939.420	490.515.179	15.077.769	524.063.014
Gaz naturel	»	185.523.564	»	199.413.217
Graphite cristallin	2.053	850.890	1.977	840.880
— amorphe	15.048	369.769	17.337	533.152
Minerai de fer	32.991.095	285.944.469	29.934.244	267.080.634
— de manganèse	671.151	8.652.408	461.854	4.087.704
— de chrome	152	11.655	125	9.557
— de tungstène	265	226.050	671	953.120
— de brome	271	881.351	399	1.115.933
— de bismuth	»	»	55	23.170
— de zinc	35.746	5.112.660	32.571	4.691.951
Sulfate de cuivre	19.561	9.382.156	28.683	16.377.751
Couperose	18.357	629.069	15.379	614.825
Molybdénite	721	315.281	14	11.266
Pyrites	202.577	4.080.592	175.993	3.466.062
Soufre	39.939	4.090.843	196.588	20.045.771
Oxyde de cobalt	54	1.181.040	10	220.668
Bauxite	48.856	887.365	66.779	860.507
Sel	2.408.947	27.386.598	2.797.810	31.189.930
Monazite	391	334.783	338	440.497
Pierre à bâtir	»	102.540.643	»	97.816.297
Pierre à chaux et castine	12.222.195	28.094.932	10.827.551	24.360.338
Ciment naturel hydraulique	956.117	19.039.194	661.821	12.691.777
Ciment de Portland	3.842.991	143.554.992	4.559.012	120.979.516
Sable	746.500	4.433.189	778.858	4.125.829
Silex	50.006	812.985	47.409	521.056
Ardoises à écrire	6.445	305.770	4.871	278.213
A reporter	....	3.840.906.120	....	3.797.205.508

SUBSTANCES	1903		1904	
	POIDS	VALEUR	POIDS	VALEUR
	tonn. métr.	francs	tonn. métr.	francs
Report.........	....	3.840.906.120	....	3.797.205.508
Argile....................	»	678.903.341	»	678.700.425
Ardoises pour toitures.....	»	27.972.412	»	24.186.917
Ardoises manufacturées....	»	4.438.260	»	4.910.153
Phosphate de chaux.......	1.606.881	27.553.943	1.904.419	35.605.377
Gypse..................	944.826	19.647.445	853.412	14.422.800
Borate de chaux..........	31.228	3.426.052	41.402	3.619.836
Soude naturelle...........	16.326	139.860	10.884	93.240
Barytine.................	45.710	788.137	59.614	906.282
Magnésite................	1.234	106.268	2.585	48.164
Amiante................	805	86.817	1.342	133.333
Talc commun.............	24.191	2.167.623	24.656	2.244.655
Talc fibreux.............	54.629	2.183.888	58.053	2.628.332
Mica....................	(*) 1.786	741.403	(**) 1.297	623.237
Litharge................	11.247	6.872.824	11.326	6.468.219
Spath fluor..............	38.568	1.106.536	33.062	1.216.031
Feldspath...............	37.995	1.329.877	40.986	1.379.569
Pierres précieuses.........	»	1.594.922	»	1.636.362
Ocre....................	18.698	1.355.228	22.491	1.353.529
Blanc de zinc............	49.009	25.927.941	54.069	23.434.481
Zinc-plomb..............	4.081	1.311.187	6.459	2.458.791
Terre à foulon...........	18.769	985.635	26.738	872.830
Emeri..................	2.306	332.048	1.752	296.477
Grenat.................	4.003	761.227	2.677	464.314
Pierre ponce............	803	13.805	1.388	28.081
Terre à diatomées........	8.362	395.094	5.690	228.770
Pierres à meules.........	»	4.009.309	»	4.759.721
Pierres à aiguiser........	»	1.900.319	»	978.942
Quartz..................	8.107	398.383	28.955	386.428
Coke....................	21.686.682	321.544.159	19.986.010	280.642.118
Graphite artificiel........	1.189	925.511	1.473	1.128.152
Acier en poudre..........	342	273.763	358	286.454
Carborundum............	2.159	2.465.680	3.203	3.657.277
Arsenic.................	554	190.059	452	152.831
Blanc de plomb..........	102.219	63.341.164	114.587	71.986.009
Rouge de plomb.........	11.519	7.178.962	12.642	8.663.907
Plomb orangé minéral....	907	870.240	1.020	873.768
Ciment de laitier.........	90.454	2.810.060	52.124	1.174.052
TOTAUX..........	....	1.216.049.382	....	1.182.649.864

(*) Y compris 281 tonnes environ de mica en feuilles, à 2.177 francs la tonne.
(**) — 303 — — 1.871 —

2° PRODUCTION DES MÉTAUX.

SUBSTANCES	1903		1904	
	POIDS	VALEUR	POIDS	VALEUR
	tonn. métr.	francs	tonn. métr.	francs
Fonte	18.101.[illegible]	1.481.391.062	16.[illegible]	1.166.8[illegible]
Ferro-manganèse	1[illegible]5.744	[illegible]9.150.710	223.918	48.[illegible].137
Cuivre	324.168	[illegible]	378.213	361.[illegible]
Plomb	250.[illegible]	121.455.71[illegible]	274.[illegible]	134.907.61[illegible]
Zinc	143.761	88.672.379	164.805	96.[illegible]
Mercure	1.2[illegible]	8.10[illegible].322	1.199	7.716.7[illegible]
Antimoine	2.901	2.018.019	2.655	1.931.922
Aluminium	3.402	12.0[illegible]	3.900	12.830.8[illegible]
Nickel	52	237.762	11	59.052
Argent en kilogrammes	1.688.739	151.939.790	1.797.148	173.612.55[illegible]
Or d°	110.716	381.2[illegible]	121.445	418.146.176
Platine d°	3,4	10.774	6,2	13.468
TOTAUX	....	2.792.830.203	....	2.621.623.330

RÉCAPITULATION.

	1903	1904
	VALEUR EN FRANCS	VALEUR EN FRANCS
1° Production des minerais et minéraux	5.056.955.502	4.979.855.372
2° Production des métaux	2.792.830.203	2.621.623.330
TOTAUX GÉNÉRAUX	7.849.785.705	7.601.478.702

(*Extrait de* The Mineral Industry, *Vol. XIII*, 1905.)

PRODUCTION MINÉRALE ET MÉTALLURGIQUE DE LA NORVÈGE EN 1901, EN 1902 ET EN 1903 (*).

	1901		1902		1903	
	Production	Valeur sur place	Production	Valeur sur place	Production	Valeur sur place
1° *Substances minérales.*	tonnes	francs	tonnes	francs	tonnes	francs
Minerai de fer	42.252	352.806	53.675	437.535	53.475	509.763
— de cuivre	40.726	2.971.071	40.499	2.032.107	35.417	2.133.504
— de zinc	90	2.778	30	833	335	13.890
— de nickel	2.018	55.560	4.040	111.120	5.670	152.790
Pyrites de fer et cuivre	101.894	3.384.993	121.247	4.282.287	129.939	5.015.679
Fer chromé	85	2.778	22	556	»	»
Oxyde d'uranium	55	34.725	»	»	25	20.835
2° *Métaux.*						
Fonte	261	13.890	527	27.780	509	26.391
Cuivre	1.073	1.861.260	1.348	1.773.753	1.383	2.014.050
Nickel	40	166.680	60	250.020	75	312.525
	kil.		kil.		kil.	
Argent	5.680	555.600	6.220	563.934	7.270	679.221

(*) Extrait de la *Norges officielle statistik*, années 1901, 1902 et 1903. — Kristiania, 1905.

BIBLIOGRAPHIE.

PREMIER SEMESTRE DE 1906 (*).

OUVRAGES FRANÇAIS.

1° *Mathématiques et Mécanique pures.*

Buisson (H.). — Nouvelle détermination de la masse du décimètre cube d'eau pure. Méthode de MM. Macé de Lépinay, Benoit et Buisson. In-8°, 11 p. Tours, impr. Deslis frères. (Extr. du *Journal de Physique.*) (2112)

Carrus (S.). — Familles de surfaces à trajectoires orthogonales planes (thèse). In-4°, 93 p. Paris, Gauthier-Villars. (2122)

Lebesgue (H.). — Leçons sur les séries trigonométriques, professées au Collège de France. In-8°, 136 p. Paris, Gauthier-Villars. 3 fr. 50. (3468)

Lebon (E.). — Sur le nombre des nombres premiers de 1 à *n*. In-8°, 7 p. Paris, Impr. nationale. (Extr. des *Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes.*) (1482)

Lerch (M.). — Essais sur le calcul du nombre des classes de formes quadratiques binaires aux coefficients entiers. In-4°, 244 p. Paris, Impr. nationale. (Extr. des *Mém. présentés par divers savants à l'Acad. des sciences.*) (5288)

Mirinny (L.). — Pantosynthèse: Isonolyse (Résolution générale des équations). Méthode infinitésimale directe. Aperçu sommaire. In-18, 7 p. et planche. Paris, impr. Marquet. (2274)

Petrovitch (M.). — La Mécanique des phénomènes, fondée sur les analogies. In-8°, 96 p. Paris, Gauthier-Villars. 2 fr. (*Scientia.*) (3514)

(*) Les numéros qui figurent à la suite de chaque ouvrage sont ceux sous lesquels ces ouvrages sont respectivement inscrits dans la Bibliographie française et dans les Bibliographies étrangères.

Raffalli (A.). — Découverte de la quadrature du cercle. In-8°, 8 p. Bastia, impr. Piaggi et Cie. (597)

2° *Physique et Chimie.*

Bordier (H.) et J. Galimard. — Action des rayons X sur les platino-cyanures. État actuel de la question. In-8°, 15 p. Lyon, impr. Schneider. (Extr. du *Journal de l'Assoc. amicale des étudiants en pharmacie de Lyon.*) (3081)

Bouasse (H.) et L. Brizard. — Manuel d'électricité théorique et pratique. In-18 jésus, VII-306 p. avec fig. Paris, Delagrave. (1859)

Chanoz (A.-M.). — Recherches expérimentales sur les contacts liquides (thèse). In-8°, 105 p. avec fig. Lyon, Rey. Paris, Gauthier-Villars. 5 fr. (Extr. des *Annales de l'Université de Lyon.*) (3095)

Claude (G.). — L'Électricité à la portée de tout le monde. Courant continu, courants variables, courants alternatifs, simples et polyphasés. Le radium et les nouvelles radiations. In-8°, 479 p. avec fig. Paris, Dunod et Pinat. 7 fr. 50. (3868)

Colardeau (E.). — Approximations dans les mesures physiques et dans les calculs numériques qui s'y rattachent. In-8°, VIII-380 p. avec fig. Paris, Vuibert et Nony. (59)

Crémieu (V.). — Recherches expérimentales sur la gravitation. In-8°, 15 p. Tours, impr. Deslis frères. (Extr. du *Bulletin des séances de la Soc. française de physique.*) (1649)

Danne (J.). — Le Radium, sa préparation et ses propriétés. Préface de M. *Ch. Lauth*, directeur de l'École de physique et de chimie industrielles de Paris. In-8°, 84 p. avec fig. Paris, Béranger. (Extr. du *Génie civil.*) (1894)

Duane (W.). — Sur l'ionisation de l'air en présence de l'émanation du radium. In-8°, 15 p. avec fig. Paris, 119 bis, rue Notre-Dame-des-Champs. (Extr. du *Journal de Physique.*) (2901)

Gautier (A.) et M. Delépine. — Cours de chimie organique. 3e édition, mise au courant des travaux les plus récents. In-8°, XXIV-799 p. avec fig. Paris, Masson et Cie. (1202)

Guye (C.-E.) et P. Denso. — Sur l'énergie dissipée sous forme de chaleur dans la paraffine soumise à un champ électrostatique tournant de fréquence élevée. In-8°, 15 p. avec fig. Paris, l'Éclairage électrique. (Extr. de l'*Éclairage électrique.*) (312)

Jamin (J.) et Bouty. — Cours de physique de l'École polytechnique. Troisième supplément, par M. *Bouty*, professeur à la Faculté

des sciences de Paris. Radiations; Électricité; Ionisation. In-8°, vi-420 p. avec 104 fig. Paris, Gauthier-Villars. 8 fr. (983)

Laplanche (G.-C. de). — Unités électriques et unités mécaniques et leurs relations. 2e édition. In-16, 135 p. Paris, Vuibert et Nony. (4853)

Leduc (A.). — Chaleur de fusion et densité de la glace. In-8°, 11 p. avec fig. Paris, bureau du Journal de physique. (Extr. du *Journal de Physique.*) (5216)

Metz (G. de). — La Double Réfraction accidentelle dans les liquides. Petit in-8°, 100 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars. 2 fr. (*Scientia.*) (1727)

Monoyer. — Sur la tension superficielle des liquides, conférence. In-8°, 8 p. Lyon, impr. Schneider. (3224)

Natanson (L.). — Sur une particularité de la double réfraction accidentelle dans les liquides (deuxième note). In-8°, 2 p. Tours, impr. Deslis frères. (Extr. du *Journal de Physique.*) (2281)

Notice sur les expériences relatives à l'air liquide. In-16, 26 p. avec fig. Paris, Compagnie des gaz comprimés. 1 fr. (1268)

Pécheux (H.). — L'oxygène et l'ozone, les acides minéraux, l'ammoniaque, les vitriols, les aluns. In-16°, 96 p. avec 33 fig. Paris, J.-B. Baillière et fils. 1 fr. 50. (4483)

Pellet (H.) et C. Fribourg. — Le Titane (Propriétés du titane et de ses différents composés; séparation et dosage de l'acide titanique; présence et dosage de l'acide titanique dans les sols et les végétaux). In-8°, 70 p. Nancy, impr. Berger-Levrault et Cie. (Extr. des *Annales de la science agronomique française et étrangère.*) (2296)

Thibault (P.). — Sur les combinaisons de l'oxyde de bismuth avec quelques acides de la série benzoïque (thèse). In-8°, 67 p. Paris, Laveur. (1563)

Thierry (M. de). — Introduction à l'étude de la chimie. In-8°, xvi-456 p. avec 302 fig. Paris, Masson et Cie. (3019)

Traité de Chimie minérale publié sous la direction de *Henri Moissan*, de l'Institut, et collaborateurs. T. 5 : Métaux. Table alphabétique des 5 volumes. In-8°, v-1064 p. Paris, Masson et Cie, 34 fr. (5461)

3° *Minéralogie. — Géologie. — Paléontologie.*

Breuil. — L'évolution de la peinture et de la gravure sur murailles dans les cavernes ornées de l'âge du renne. Communi-

cation faite au premier congrès préhistorique de France, session de Périgueux. In-8°, 7 p. Le Mans, impr. Monnoyer. (4743)

CAPITAN, BREUIL et PEYRONY. — Nouvelles observations sur la grotte des Eyzies et ses relations avec celles de Pont-de-Gaume. Communication faite au premier congrès préhistorique de France, session de Périgueux. In-8°, 4 p. Le Mans, impr. Monnoyer. (4754)

CAPITAN, BREUIL, PEYRONY et BOURRINET. — Fouilles à l'Abri-Mège à Teyjat (Dordogne). Communication faite au premier congrès préhistorique de France, session de Périgueux. In-8°, 4 p. Le Mans, impr. Monnoyer. (4755)

DESFORGES (A.). — Outils nucléiformes des stations néolithiques de Fléty (Nièvre). In-8°, 8 p. avec 4 fig. Le Mans, impr. Monnoyer. (Extr. du *Bull. de la Soc. préhistorique de France.*) (4174)

Documents scientifiques de la Mission Saharienne. Mission Foureau-Lamy, d'Alger au Congo par le Tchad, par *F. Foureau*, chef de la mission. 3 vol. grand in-4° avec grav., planches et atlas. 1er fascicule : p. 1 à 162. — 2e fascicule : p. 163 à 551. — 3e fascicule : p. 552 à 1210. Paris, Masson et Cie. (5132)

DOUXAMI (H.) et J. DESCHAMPS. — La Molasse de Bonneville et ses fossiles. In-8°, 20 p. avec fig. Annecy, impr. Abry. (Extr. de la *Revue savoisienne.*) (3955)

FAUCHER (P.) et GIMON. — Une nécropole néolithique. In-8°, 12 p. avec fig. Le Mans, impr. Monnoyer. (Extrait du *Bull. de la Soc. préhistorique de France.*) (1439)

FILLIOZAT (M.). — La zone à Marsupites dans la craie de Vendôme. In-8°, 11 p. Vendôme, impr. Vilette. (4188)

FLAMAND (J.-B.) et LAQUIÈRE. — Nouvelles recherches sur le Préhistorique dans le Sahara. In-8°, 12 p. Paris, Impr. nationale. (Extr. du *Bull. de géographie historique et descriptive.*) (5352)

FRIEDEL. — Cours de géologie, professé à l'Ecole des mines de Saint-Etienne. Grand in-4°, IX-185 p. avec fig. et planches. Saint-Etienne, impr. Thomas et Cie. (300)

—— Cours de minéralogie, professé à l'Ecole des mines de Saint-Etienne. Grand in-4°, 212 p. avec fig. Saint-Etienne, impr. Thomas et Cie. (301)

GONNARD (F.). — Minéralogie des départements du Rhône et de la Loire. In-8°, 126 p. avec 31 fig. Lyon, Rey. Paris, J.-B. Baillière et fils. (Extr. des *Annales de l'Université de Lyon.*) (4423)

JACOB (C.). — Note sur la tectonique du massif crétacé situé au

des sciences de Paris. Radiations; Électricité; Ionisation. In-8°, VI-420 p. avec 104 fig. Paris, Gauthier-Villars. 8 fr. (983)

LAPLANCHE (G.-C. de). — Unités électriques et unités mécaniques et leurs relations. 2ᵉ édition. In-16, 135 p. Paris, Vuibert et Nony. (4853)

LEDUC (A.). — Chaleur de fusion et densité de la glace. In-8°, 11 p. avec fig. Paris, bureau du Journal de physique. (Extr. du *Journal de Physique.*) (5216)

METZ (G. de). — La Double Réfraction accidentelle dans les liquides. Petit in-8°, 100 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars. 2 fr. (*Scientia.*) (1727)

MONOYER. — Sur la tension superficielle des liquides, conférence. In-8°, 8 p. Lyon, impr. Schneider. (3224)

NATANSON (L.). — Sur une particularité de la double réfraction accidentelle dans les liquides (deuxième note). In-8°, 2 p. Tours, impr. Deslis frères. (Extr. du *Journal de Physique.*) (2281)

Notice sur les expériences relatives à l'air liquide. In-16, 26 p. avec fig. Paris, Compagnie des gaz comprimés. 1 fr. (1268)

PÉCHEUX (H.). — L'oxygène et l'ozone, les acides minéraux, l'ammoniaque, les vitriols, les aluns. In-16°, 96 p. avec 33 fig. Paris, J.-B. Baillière et fils. 1 fr. 50. (4483)

PELLET (H.) et C. FRIBOURG. — Le Titane (Propriétés du titane et de ses différents composés; séparation et dosage de l'acide titanique; présence et dosage de l'acide titanique dans les sols et les végétaux). In-8°, 70 p. Nancy, impr. Berger-Levrault et Cⁱᵉ. (Extr. des *Annales de la science agronomique française et étrangère.*) (2296)

THIBAULT (P.). — Sur les combinaisons de l'oxyde de bismuth avec quelques acides de la série benzoïque (thèse). In-8°, 67 p. Paris, Laveur. (1563)

THIERRY (M. de). — Introduction à l'étude de la chimie. In-8°, XVI-456 p. avec 302 fig. Paris, Masson et Cⁱᵉ. (3019)

Traité de Chimie minérale publié sous la direction de *Henri Moissan*, de l'Institut, et collaborateurs. T. 5 : Métaux. Table alphabétique des 5 volumes. In-8°, v-1064 p. Paris, Masson et Cⁱᵉ, 34 fr. (5461)

3° *Minéralogie. — Géologie. — Paléontologie.*

BREUIL. — L'évolution de la peinture et de la gravure sur murailles dans les cavernes ornées de l'âge du renne. Communi-

cation faite au premier congrès préhistorique de France, session de Périgueux. In-8°, 7 p. Le Mans, impr. Monnoyer. (4743)

Capitan, Breuil et Peyrony. — Nouvelles observations sur la grotte des Eyzies et ses relations avec celles de Pont-de-Gaume. Communication faite au premier congrès préhistorique de France, session de Périgueux. In-8°, 4 p. Le Mans, impr. Monnoyer. (4754)

Capitan, Breuil, Peyrony et Bourrinet. — Fouilles à l'Abri-Mège à Teyjat (Dordogne). Communication faite au premier congrès préhistorique de France, session de Périgueux. In-8°, 4 p. Le Mans, impr. Monnoyer. (4755)

Desforges (A.). — Outils nucléiformes des stations néolithiques de Flély (Nièvre). In-8°, 8 p. avec 4 fig. Le Mans, impr. Monnoyer. (Extr. du *Bull. de la Soc. préhistorique de France.*) (4174)

Documents scientifiques de la Mission Saharienne. Mission Foureau-Lamy, d'Alger au Congo par le Tchad, par *F. Foureau*, chef de la mission. 3 vol. grand in-4° avec grav., planches et atlas. 1er fascicule : p. 1 à 162. — 2e fascicule : p. 163 à 551. — 3e fascicule : p. 552 à 1210. Paris, Masson et Cie. (5132)

Douxami (H.) et J. Deschamps. — La Molasse de Bonneville et ses fossiles. In-8°, 20 p. avec fig. Annecy, impr. Abry. (Extr. de la *Revue savoisienne.*) (3955)

Faucher (P.) et Gimon. — Une nécropole néolithique. In-8°, 12 p. avec fig. Le Mans, impr. Monnoyer. (Extrait du *Bull. de la Soc. préhistorique de France.*) (1439)

Filliozat (M.). — La zone à Marsupites dans la craie de Vendôme. In-8°, 11 p. Vendôme, impr. Vilette. (4188)

Flamand (J.-B.) et Laquière. — Nouvelles recherches sur le Préhistorique dans le Sahara. In-8°, 12 p. Paris, Impr. nationale. (Extr. du *Bull. de géographie historique et descriptive.*) (5352)

Friedel. — Cours de géologie, professé à l'Ecole des mines de Saint-Etienne. Grand in-4°, IX-185 p. avec fig. et planches. Saint-Etienne, impr. Thomas et Cie. (300)

—— Cours de minéralogie, professé à l'Ecole des mines de Saint-Etienne. Grand in-4°, 212 p. avec fig. Saint-Etienne, impr. Thomas et Cie. (301)

Gonnard (F.). — Minéralogie des départements du Rhône et de la Loire. In-8°, 126 p. avec 31 fig. Lyon, Rey. Paris, J.-B. Baillière et fils. (Extr. des *Annales de l'Université de Lyon.*) (4423)

Jacob (C.). — Note sur la tectonique du massif crétacé situé au

nord du Giffre (Haute-Savoie). In-8°, 11 p. avec carte. Paris, Béranger. (Extr. du *Bull. des services de la carte géol. de la France et des topographies souterraines.*) (3171)

JULIEN (P.-A.). — Le Plateau central de la France, son rôle géologique, son histoire, discours prononcé à la séance solennelle de rentrée des Facultés de l'Université d'Auvergne, le 6 novembre 1899. In-8°, 37 p. Clermont-Ferrand, impr. Mont-Louis. (2730)

LAPPARENT (A. de). — Traité de géologie. 5e édition, refondue et considérablement augmentée. 3 vol. in-8°. I (Phénomènes actuels), XVI-592 p. avec 139 fig.; II (Géologie proprement dite), p. 593 à 1288, avec 444 fig.; III (Géologie proprement dite), p. 1289 à 2015, avec 300 fig. Paris, Masson et Cie. (2736)

MARTEL (E.-A.). — Sur la grotte d'Altamira et l'âge de ses peintures. In-8°, 8 p. avec 3 fig. Le Mans, impr. Monnoyer. (Extr. du *Bull. de la Soc. préhistorique de France.*) (4878)

MARY (A. et A.). — Evolution et Transformisme. 2 vol. in-8° et planches en noir et en coul. — T. 1er : Exactitnde du transformisme dans son application à l'évolution du type Ammonite, p. 1 à 60. — T. 2 : Contribution au polyphylétisme par l'étude anatomique et généalogique des mollusques. Plan. 1re partie : Les Monériens. Chapitre 1er, p. 61 à 144. Beauvais, les auteurs. T. 1er, 1 fr.; t. 2, 3 fr. 50. (5252)

MEUNIER (S.). — Quelques observations sur les placages de terrain quaternaire du département de l'Ain et dans les régions voisines. In-8°, 24 p. Bourg, impr. du Courrier de l'Ain. (Extr. du *Bull. de la Soc. des naturalistes de l'Ain.*) (4882)

MIERS (H.-A.). — Manuel pratique de minéralogie. Introduction à l'étude scientifique des minéraux. Traduit de l'anglais par *O. Chemin*, ingénieur en chef des ponts et chaussées en retraite. In-8°, x-691 p. avec 716 fig. et 2 planches en coul. Paris, Béranger. (1962)

MONTESSUS DE BALLORE (F.). — Les tremblements de terre. Géographie séismologique. Préface de M. *A. de Lapparent*, membre de l'Institut. In-8°, v-479 p. avec 89 cartes et 3 cartes hors texte. Paris, Colin. 12 fr. (1262)

VIRÉ (A.). — Le Régime hydrologique du causse de Gramat (Lot), depuis son émersion jusqu'à l'époque actuelle. In-8°, 12 p. Paris, Impr. nationale. (Extr. des *Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes.*) (1576)

WEISS (P.) et J. KUNZ. — Les Propriétés magnétiques de la pyrrhotine. Les Variations thermiques de l'aimantation de la

pyrrhotine. In-8°, 87 p. avec fig. Tours, impr. Deslis frères. (Extr. du *Journal de physique théorique et appliquée.*) (3032)

4° *Mécanique appliquée et Machines.*

DARIÈS (G.). — Mécanique, hydraulique, thermodynamique. 2e édition, entièrement remaniée et très augmentée. In-16, VIII-804 p. avec fig. et planches. Paris, Dunod et Pinat. 15 fr. (1425)

DURAND-VIEL (G.). — Moteurs à explosions et Machines à vapeur appliqués à la navigation. In-8°, 43 p. et planches. Paris, Chapelot. (3662)

IZART (J.). — Méthodes économiques de combustion dans les chaudières à vapeur. In-8°, XV-214 p. avec fig. Paris, Dunod et Pinat. 7 fr. 50. (2949)

JAUNEZ (A.). — Manuel du chauffeur. Guide pratique, à l'usage des mécaniciens, chauffeurs et propriétaires de machines à vapeur, exposé des connaissances qui leur sont nécessaires, et suivi de conseils afin d'éviter les explosions des chaudières à vapeur. Nouvelle édition, revue, corrigée et augmentée d'une Etude sur les nouvelles chaudières multitubulaires par *H. Thivet*, ingénieur des arts et manufactures. In-16, 272 p. avec 51 fig. dans le texte et hors texte. Paris, Hetzel. 4 fr. (337)

RICHARD (G.). — Mécanique. A l'usage des ingénieurs, constructeurs mécaniciens, industriels, chefs d'ateliers et contremaîtres. 28e édition, revue et augmentée. Petit in-16, V-205-LXIV p. avec fig. Paris, Dunod et Pinat. 2 fr. 50. (3276)

SCHMIDT (E.). — Rupture d'un bouchon de bouilleur en fonte. Explosion de Hem-Monacu, lecture faite à la Société industrielle d'Amiens, le 23 juillet 1905. In-8°, 16 p. avec fig. Amiens, impr. Jeunet. (Extr. du *Bull. de la Soc. industrielle d'Amiens.*) (3011)

5° *Applications industrielles de la physique et de la chimie. — Métallurgie.*

BABU (L.). — Traité théorique et pratique de métallurgie générale. T. 2 : Combustibles (Combustibles récents et de l'époque actuelle ; Combustibles solides anciens; Combustibles spéciaux, etc.) ; Appareils métallurgiques (Foyers indépendants ; Classification et Description des fours ; Construction des fours ;

Appareils destinés à l'alimentation et au soufflage; etc.). In-8°, 711 p. avec 539 fig. Paris, Béranger. (1842)

Boucherot. — Les Principes généraux dans la construction des alternateurs. In-8°, 40 p. avec fig. Tours, impr. Deslis frères. (Extr. du *Bull. des séances de la Soc. française de physique.*) (3850)

Brunswick (E.-J.) et M. Aliamet. — Construction des induits à courant continu. Partie mécanique. In-16, 175 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars; Masson et Cie. (4362)

Chaumat. — Les Progrès récents de l'électrochimie. In-8°, 26 p. avec fig. Tours, impr. Deslis frères. (Extr. du *Bull. des séances de la Soc. française de physique.*) (3862)

État actuel des industries électriques. Conférences faites sous les auspices de la Société française de physique et de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, par divers conférenciers. In-8°, 251 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars. 5 fr. (Extr. du *Bull. des séances de la Soc. française de physique.*) (2908)

Fabry (C.). — Les Piles électriques. 2e édition. In-16, 172 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars; Masson et Cie. (2688)

Guillet (L.). — Etude industrielle des alliages métalliques. (Texte.) In-8°, VIII-1. 170 p. avec 210 fig. Paris, Dunod et Pinat. (2936)

—— —— Album de micrographies. In-8°, 110 p. avec 100 pl. Paris, Dunod et Pinat. 40 fr. avec le texte. (3451)

Hillairet (A.). — Les Moteurs électriques dans l'industrie. In-8°, 32 p. Tours, impr. Deslis frères. (Extr. du *Bull. des séances de la Soc. française de physique.*) (3987)

Janet (P.). — Sur les tendances et les recherches actuelles de l'électrotechnique. In-8°, 28 p. avec fig. Tours, impr. Deslis frères. (Extr. du même recueil.) (3990)

Jumau. — Etat actuel de l'industrie des accumulateurs. In-8°, 47 p. avec fig. Tours, impr. Deslis frères. (Extr. du même recueil.) (3993)

Leblond (H.). — Les Moteurs électriques à courant continu. 3e édition. T. 2 : Applications des électromoteurs à bord des navires de guerre. In-8°, VI-544 p. avec fig. Paris et Nancy, Berger-Levrault et Cie. 8 fr. (993)

Liénard. — Cours d'électricité industrielle, professé à l'Ecole des mines de Saint-Etienne. Gr. in-4°, 411 p. avec fig. Saint-Etienne, impr. Thomas et Cie. (533)

Lunge (G.). — Analyse chimique industrielle, ouvrage publié sous

la direction de *G. Lunge*, professeur de chimie industrielle au Polytechnicum de Zurich. Traduit sur la 5e édition allemande (1904-1906) par *E. Campagne*, ingénieur-chimiste. 1er vol. Industries minérales : Argiles ; Essai des produits céramiques ; Sels d'alumine ; Mortiers ; Verre ; Fabrication du gaz et de l'ammoniaque ; Industrie du goudron de houille, etc. In-8°, VIII-640 p. avec fig. Paris, Dunod et Pinat. (5235)

MONTPELLIER (J.-A.). — Electricité. A l'usage des électriciens, ingénieurs, industriels, chefs d'ateliers, mécaniciens et contremaîtres. 28e édition, complètement revue et augmentée. Petit in-16, X-304-LXIV p. avec fig. Paris, Dunod et Pinat. 2 fr. 50. (3225)

—— Les Accumulateurs et les Piles électriques. In-18 jésus, VI-305 p. avec 130 fig. Paris, J.-B. Baillière et fils. (2986)

NIETHAMMER (F.). — Moteurs à collecteur à courants alternatifs. In-8°, 131 p. avec 138 fig. Paris, l'Eclairage électrique. 5 fr.

PARNICKE (A.). — L'appareillage mécanique des industries chimiques. Adaptation française de l'ouvrage d'*A. Parnicke*, « *Die Maschinellen Hilfsmitte der chemischen Technik* », par *E. Campagne*, ingénieur chimiste. Grand in-8°, VI-538 p. avec 298 fig. Paris, Dunod et Pinat. (1753)

PÉCHEUX (H.). — La Grande Industrie chimique. II : les Matières éclairantes et leur utilisation (bougies, huiles, pétroles, gaz d'éclairage, acétylène, alcools et lusol, charbon et métaux). Grand in-16, 96 p. avec 37 fig. Paris, J.-B. Baillière et fils. 1 fr. 50. (586)

—— —— III : le Chlorure de sodium (sel marin, sel gemme) ; les Potasses et les Soudes commerciales. Grand in-16, 96 p. avec 26 fig. Paris, J.-B. Baillière et fils. 1 fr. 50. (2779)

—— —— IV : les Acides chlorhydrique, azotique, sulfurique (sulfate de sodium et eau régale), et les Chlorures décolorants (eau de Javel, eau de Labarraque, chlorure de chaux). In-16, 96 p. avec 31 fig. Paris, J.-B. Baillière et fils. 1 fr. 50. (2295)

PICOU (R.-V.). — Les Principes généraux dans la construction des dynamos à courant continu. In-8°, 11 p. Tours, impr. Deslis frères. (Extr. du *Bull. des séances de la Soc. française de physique*.) (4016)

Règles normales de l'Association des électriciens allemands (Verband deutscher Elektrotechniker) pour la comparaison et l'essai des machines et transformateurs électriques, suivies des commentaires de *G. Dettmar*, ingénieur en chef. Traduit de l'allemand, avec l'autorisation des auteurs et de l'éditeur,

par *F. Loppé*, ingénieur des arts et manufactures, et *A. Thouvenot*, directeur de la Société la Lumière électrique. In-16, 76 p. Paris, Dunod et Pinat. 2 fr. 50. (3512)

ROSENBERG. — L'Electricité industrielle mise à la portée de l'ouvrier. Manuel pratique à l'usage des monteurs, électriciens, mécaniciens, élèves des écoles professionnelles, etc. Traduit de l'allemand par *A. Mauduit*, chargé de conférences à l'Institut électrotechnique de Nancy. 2e édition, augmentée d'un complément. Petit in-8°, x-490 p. avec fig. Paris, Dunod et Pinat. 8 fr. 50. (4029)

6° *Exploitation des mines. — Gîtes minéraux.*

ANGLÈS-DAURIAC. — La Nouvelle Méthode d'exploitation des ardoisières du bassin de l'Anjou. In-8°, 51 p. et pl. Paris, Dunod et Pinat. (Extr. des *Annales des mines*.) (3827)

BEAU (de). — Analyse des rapports officiels sur les accidents de grisou survenus en France pendant les années 1898 à 1903. In-8°, 56 p. Paris, Dunod et Pinat. (Extr. du même recueil.) (1616)

CHESNEAU (G.). — Sur les résultats obtenus au siège d'expériences de Frameries avec les explosifs de sûreté. In-8°, 15 p. Paris, Dunod et Pinat. (Extr. du même recueil.) (2880)

COZETTE (P.). — Les Phosphates d'Algérie et de Tunisie. In-8°, 11 p. Paris, Impr. nationale. (Extr. des *Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes*.) (1419)

GASCUEL (L.). — Gisements stannifères au Laos français. In-8°, 15 p. avec carte. Paris, Dunod et Pinat. (Extr. des *Annales des mines*. (2922)

LEBRETON (F.). — Sur l'appareil Guglielminetti-Dräger pour l'exploration des milieux remplis de gaz irrespirables, rapport présenté à la commission du grisou. In-8°, 16 p. avec fig. Paris, Dunod et Pinat. (Extr. du même recueil.) (1483)

—— Sur l'appareil Vanginot pour l'exploration des milieux remplis de gaz irrespirables, rapport présenté à la commission du grisou. In-8°, 16 p. avec fig. Paris, Dunod et Pinat. (Extr. du même recueil.) (1710)

7° *Construction. — Chemins de fer.*

BLANC (P.). — Chemins de fer. A l'usage des agents de la construction, de la voie, du matériel, de la traction, de l'exploi-

tation et de toutes les personnes qui s'intéressent aux chemins de fer. 28e édition revue et augmentée. Petit in-16, xx-314-LXIV pages avec fig. Paris, Dunod et Pinat. 2 fr. 50. (3077)

DARIÈS (G.). — Calcul des conduites d'eau. 2e édition. In-16, 192 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars; Masson et Cie. (67)

DEBAUVE (A.) et E. AUCAMUS. — Construction. I, Généralités, revu par *A. Debauve*, inspecteur général des ponts et chaussées; II, Construction du bâtiment, par *E. Aucamus*, ingénieur des arts et manufactures. A l'usage des ingénieurs, architectes, entrepreneurs, conducteurs, agents voyers, métreurs et commis de travaux. 28e édition, revue et augmentée. Petit in-16, XIV-302-LXIV p. avec fig. Paris, Dunod et Pinat. 2 fr. 50. (3111)

8° *Législation. — Économie politique et sociale.*

BELLOM (M.). — Les Lois d'assurance ouvrière à l'étranger. III : Assurance contre l'invalidité. Première partie. In-8°, v-567 p. Paris, A. Rousseau. 15 fr. (1114)

ETIENNE (R.). — Cours de législation des mines, professé à l'Ecole des mines de Saint-Etienne. Grand in-4°, 488 p. Saint-Etienne, impr. Thomas et Cie. (291)

GLASSER (E.). — Etude sur la condition des ouvriers des mines en Australasie. In-8°, 348 p. Paris, Dunod et Pinat. (Extr. des *Annales des mines.*) (3979)

GRILLET (L.). — La réglementation du travail dans les établissements industriels. In-16, 172 p. Paris, Gauthier-Villars; Masson et Cie. (4621)

NOBLEMAIRE (G.). — Le Projet de loi Berteaux et les chemins de fer. In-8°, 15 p. Paris, 63, rue de l'Université. (Extr. de la *Revue politique et parlementaire.*) (844)

Texte des lois concernant les accidents du travail et Circulaire ministérielle du 3 mai 1905. In-8°, 48 p. Paris, 7, boulevard Saint-Denis. 1 fr. 50. (Extr. de la *Revue judiciaire des accidents du travail.*) (1315)

9° *Objets divers.*

DEBAUVE (A.) et E. IMBEAUX. — Assainissement des villes. Distributions d'eau. Troisième édition, complètement remaniée et considérablement augmentée. T. 3. In-8°, 605 p. avec fig. Paris, Dunod et Pinat. (3949)

Friedel, Liénard et Etienne. — Notes sur les écoles d'ingénieurs pour les mines et la métallurgie en Belgique, Allemagne et Autriche-Hongrie. In-8°, 108 p. Paris, Dunod et Pinat. (Extr. des *Annales des mines.*) (1677)

Laplaiche (A.). — Manuel du candidat à l'emploi de commissaire de surveillance administrative des chemins de fer. Ouvrage rédigé conformément aux programmes officiels. Deuxième partie : Solutions des questions posées dans les différents concours depuis 1878. 3e édition, revue et mise à jour. In-16, xi-944 p. avec fig. Paris et Nancy, Berger-Levrault et Cie. 9 fr. (1479)

Levat (D.). — Mines et Métallurgie. A l'usage des ingénieurs, contrôleurs des mines, maîtres mineurs, maîtres de forges, directeurs, contremaîtres d'usines métallurgiques, etc. 28e édition, revue et augmentée. Petit in-16, x-228-lxiv p. avec fig. Paris, Dunod et Pinat. 2 fr. 50. (3198)

Maniguet. — Construction des usines au point de vue de l'hygiène. In-8°, viii-342 p. avec fig. Paris, Béranger. (1951)

Privat-Deschanel et Focillon. — Dictionnaire général des sciences théoriques et appliquées (mathématiques, physique et chimie, technologie, mécanique, ethnologie, histoire naturelle, médecine, agriculture). 5e édition, illustrée (environ 3.500 grav.), entièrement refondue par *J. Gay*, docteur ès sciences, ancien professeur de physique au lycée Louis-le-Grand, et *L. Mangin*, docteur ès sciences naturelles, professeur au lycée Louis-le-Grand et à la maison de la Légion d'Honneur. Avec la collaboration de savants, professeurs et ingénieurs. 82e à 87e séries. (Fin.) In-8° à 2 col., p. 3241 à 3488, avec grav. Paris, Garnier frères. 10 cent. la livraison. (392)

Razous (P.). — Usines et Manufactures. A l'usage des constructeurs de bâtiments industriels, des ingénieurs et des directeurs d'usines et de manufactures, des contremaîtres et des chefs d'ateliers. 5e édition, complètement remaniée. Petit in-16, vi-274-lxiv p. avec fig. Paris, Dunod et Pinat. 2 fr. 50. (3268)

Règlements et Programmes de l'Ecole des mines de Saint-Etienne. In-8°, 160 p. Saint-Etienne, impr. Thomas et Cie. (395)

Statistique de l'industrie minérale et des appareils à vapeur en France et en Algérie pour l'année 1904, avec un appendice concernant la statistique minérale internationale. In-4°, xii-189 p. et tableaux. Paris, Dunod et Pinat; Béranger. 10 fr. (Ministère des travaux publics.) (1061)

Turrier (J.). — Guide pratique à l'usage des commissaires de sur-

veillance administrative des chemins de fer. In-8°, VI-322 p. Paris, 12, rue du Sommerard, et 3, rue Thénard. 7 fr. 50. (185)

OUVRAGES ANGLAIS.

1° *Mathématiques et Mécanique pures.*

HARDY (G.-H.). — The Integration of Functions of a Single Variable. In-8°, 62 p. Cambridge Univ. Press. 3 fr. 15.

LOVE (A.-E.-H.). — A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity. 2nd ed. In-8°, 570 p. Cambridge Univ. Press. 22 fr. 50.

MUIR (T.). — The Theory of Determinants in the Historical Order of Development. 2nd ed. In-8°, 504 p. Macmillan. 21 fr. 25.

WITHERS (J.-W.). — Euclid's Parallel Postulate. Its Nature, Validity, and Place in Geometrical Systems. In-8°. Paul, Trübner and Co. 8 fr. 15.

2° *Physique et Chimie.*

ABNEY (Sir W. de W.). — Modified Apparatus for the Measurement of Colour and its Application to the determination of the Colour Sensations. In-4°. Dulau. 1 fr. 25.

DENISON (R.-B.) and STEELE (B.-D.). — On the Accurate Measurement of Ionic Velocities, with Applications to Various Ions. (Extr. des *Phil. Trans.*) In-4°. Dulau. 1 fr. 25.

HOPKINS (N.). — Experimental Electrochemistry. In-8°, 298 p. av. 130 fig. Constable. 15 fr.

POYNTING (J.-H.) and THOMSON (J.-J.). — A Text-Book of Physics; Heat. 2nd ed., revised. In-8°, 370 p. C. Griffin. 18 fr. 75.

RAMSAY (Sir W.). — The Gases of the Atmosphere. The History of their Discovery. 3rd ed., with portraits. In-8°, 310 p. Macmillan. 7 fr. 50.

ROLFE (G.-W.). — Polariscope in the Chemical Laboratory. In-8°. Macmillan. 10 fr.

SHERMAN (H.-C.). — Methods of Organic Analysis. In-8°. Macmillan. 9 fr. 40.

SNOW (W.-B.). — Currents of High Potential of High and other Frequencies. In-8°. Siegle and Hill. 65 fr. 65.

WADE (J.). — Introduction to the Study of Organic Chemistry. A Theoretical and Practical Text-Book. New and enlarged ed. In-8°, 666 p. Sonnenschein. 10 fr. 65.

WOOD (R.). — Physical Optics. In-8°, 560 p. Macmillan. 18 fr. 75.

3° *Minéralogie. — Géologie. — Paléontologie.*

CHAMBERLIN (T.-C.) and SALISBURY (R.-D.). — Geology. Earth History. Vols. 2 and 3. In-8°, 723-636 p. J. Murray. Chaque volume 26 fr. 25.

GEIKIE (Sir A.). — The Founders of Geology. 2nd ed. In-8°, 489 p. Macmillan. 12 fr. 50.

4° *Mécanique appliquée et Machines.*

ADAMS (M.-P). — Motor Car Mechanism and Management. Part I. The Petrol Car. In-8°, 186 p. av. 22 fig. C. Griffin. 6 fr. 25.

BALE (M.-P.). — Gas and Oil Engine Management, and Practical Guide for Users and Attendants. 2nd ed. With an Additional Chapter on Gas Producers. In-8°, 142 p. Lockwood. 4 fr. 40.

BEAUMONT (W.-W.). — Motor Vehicles and Motors. Their Design, Construction, and Working by Steam, Oil, and Electricity. Vol. 2. In-4°, 694 p. Constable. 52 fr. 50.

DALBY (W.-E.). — Valves and Valve Gear Mechanism. In-8°, 348 p. av. fig. E. Arnold. 26 fr. 25.

DONKIN (B.). — A Text-Book on Gas, Oil, and Air Engines. 4th ed., revised and enlarged. In-8°, 590 p. av. fig. C. Griffin. 31 fr. 25.

GARNETT (W.-H.). — Turbines. In-8°, 298 p. Bell. 10 fr. 65.

GOUDIE (W.-J.). — The Geometry of the Screw Propeller. In-8°. Blackie. 1 fr. 90.

HURST (C.). — Hints on Steam Engine Design and Construction. 2nd ed., revised and enlarged. In-8°, 65 p. avec fig. C. Griffin. 1 fr. 90.

LAMB (H.). — Hydrodynamics. 3rd ed. In-8°, 648 p. Cambridge Univ. Press. 25 fr.

PERRIGO (O.-E.). — Modern Machine Shop Construction, Equipment. In-8°. Spon. 26 fr. 25.

SOTHERN (J.-W.). — The Marine Steam Turbine. A Practical Des-

cription of the Parsons Marine Turbine as Presently Constructed and Fitted, etc. In-8°, 102 p. av. fig. Whittaker. 3 fr. 15.

STEVENS (T.) and HOBART (H.-M.). — Steam Turbine Engineering. In-8°, 824 p. av. fig. Whittaker. 26 fr. 25.

STEWART (A.). — The Application of Electric Motors to Machine-driving. 3rd ed., revised and enlarged. In-8°, 132 p. S. Rentell. 3 fr. 50.

THURSO (J.-W.). — Modern Turbine Practice and Water-Power Plant. In-8°, 266 p. Constable. 20 fr.

TRAILL (T.-W.). — Boilers, Marine and Land. Their Construction and Strength. In-8°, 600 p. C. Griffin. 15 fr. 65.

5° *Applications industrielles de la physique et de la chimie. — Métallurgie.*

ADAMS (H.). — Electric Transmission of Water Power. In-8°. Spon. 15 fr. 65.

BELL (L.). — Electric Power Transmission. In-8°. Spon. 21 fr. 25.

BOTTONE (S.-R.). — Modern Dynamos and Batteries for Amateurs and Students. With full Constructional Details and Working Drawings for making Dynamos, Motors, Cells, Batteries, Measuring Instruments, and other Accessories. Being Vol. 2 of « Electrical Engineering for Students ». In-8°, xvi-172 p. av. 110 fig. G. Pitman. 3 fr. 15.

CARTER (E.-T.). — Motive Power and Gearing for Electrical Machinery. 2nd ed., revised in part by *G. T. Davies*. In-8°, 676 p. Electrician. 15 fr. 65.

GARCKE (E.). — Manual of Electrical Undertakings and Directory of Officials. In-8°. Electrical Press. 18 fr. 75.

GAY (A.) and YEAMAN (C.-H.). — Central Station Electricity Supply, an Introduction to the Study of. 2nd ed., thoroughly revised. In-8°, 510 p. Whittaker. 13 fr. 15.

GERHARDI (C.-H.-W.). — Electricity Meters, their Construction and Management. In-8°, 352 p. Electrician. 11 fr. 25.

HARRISON (N.). — Electric Wiring Diagrams and Switch-boards. In-8°, 272 p. Lockwood. 6 fr. 25.

HAY (A.). — Alternating Currents : Their Theory, Generation, and Transformation. In-8°, 306 p. Harper. 7 fr. 50.

High Tension Power. Transmission, a Series of Papers and Discussions. In-8°. Spon. Vol. 1, 15 fr. 65 ; vol. 2, 13 fr. 15.

Kinzbrunner (C.). — Alternating Current Windings. Their Theory and Construction. A Handbook for Students, Designers, and Practical Men. In-8°, 94 p. av. fig. Harper. 4 fr. 40.

—— Construction of Electric Machines and Apparatus. Part. 1. In-folio. Harper. 3 fr. 15.

—— Continuous Current Armatures. Their Winding and Construction. A Handbook for Students, Designers, and Practical Men. In-8°, 92 p. av. fig. Harper. 4 fr. 40.

Macfarlane (W.). — The Principles and Practice of Iron and Steel Manufacture. In-8°, 278 p. Longmans. 4 fr. 40.

Marshall (A.-W.). — Electric Power. What it is and What it can do. In-8°. P. Marshall. 3 fr. 75.

Noble (Sir A.). — Researches on Explosives. Part 3. 13 Plates. In-4°. Dulau. 6 fr. 25.

Parr (G.-D.-A.). — Electrical Engineering in Theory and Practice. In-8°, 455 p. av. fig. Macmillan. 15 fr.

Petavel (J.-E.). — The Pressure of Explosions : Experiments on Solid and Gaseous Explosives. Parts 1 and 2. Plates. In-4°. Dulau. 3 fr. 15.

Roke (T.-K.). — The Metallurgy of Gold. 5th ed. In-8°, 548 p. av. fig. C. Griffin. 26 fr. 25.

Salamons (Sir D.). — The Management of Accumulators. A Practical Handbook. 9th ed., revised. In-8°, 194 p. Whittaker. 7 fr. 50.

Sexton (A.-H.). — The Chemistry of the Materials of Engineering. In-8°, 348 p. Technical Pub. Co. 6 fr. 25.

Solomon (H.-G.). — Electricity Meters. A Treatise on the General Principles, Construction, and Testing of Continuous Current and Alternating Current Meters, etc. In-8°, 334 p. av. fig. C. Griffin. 20 fr.

Stewart (A.). — Modern Polyphase Machinery. In-8°, 300 p. S. Rentell. 6 fr. 25.

Wylie (C.). — Reed's Iron and Steel Founding. 3rd ed., revised and enlarged. In-8°, 376 p. av. fig. Simpkin. 5 fr. 65.

6° *Exploitation des mines. — Gîtes minéraux.*

Bulman (H.-F.) and **Redmayne** (R.-A.-S.). — Colliery Working and Management. 2nd ed. Revised and Enlarged. In-8°, 438 p. av. fig. Lockwood and Sons. 22 fr. 50.

Kerr (G.-L.). — Practical Coal Mining. 4th ed., entirely revised,

reset throughout, and enlarged. In-8°, 514 p. C. Griffin. 15 fr. 65.

LAWN (J.-G.). — Mine Accounts and Mine Book-keeping. 4th ed. In-8°, 158 p. C. Griffin. 13 fr. 15.

LUPTON (A.) and Others. — Electricity as applied to Mining. 2nd ed., thoroughly revised and enlarged. In-8°, 327 p. av. fig. Lockwood. 15 fr.

PARK (J.). — A Text-Book of Mining Geology. For the Use of Mining Students and Miners. In-8°, 230 p. av. fig. Griffin. 7 fr. 50.

Parliamentary. — Coal Statistical Tables for 1883 to 1904. 11h Annual. 0 fr. 65.

7° *Construction. — Chemins de fer.*

COPPERTHWAITE (W.-C.). — Tunnel Shields and the use of Compressed Air in Subsaqueous Works. In-8°, 406 p. av. fig. Constable. 39 fr. 40.

Locomotive Handbook (The) of Useful Memoranda and Data, 1906. In-8°, 100 p. Locomotive Pub. Co. 1 fr. 25.

NORRIS (W.). — Modern Steam Road Wagons. In-8°, 103 p. av. fig. Longmans. 9 fr. 40.

Parliamentary. — Railway Accidents. Returns and Reports of Inspectors for July to September, 1905. 2 fr. 15.

Report of the Locomotive Committee on Standard Locomotives for Indian Railways. 2nd issue, revised. In-8°. Lockwood. 13 fr. 15.

STAUFFER (D.-Mc Neely). — Modern Tunnel Practice. Illust. by Examples Taken from Actual Recent Work in the United States and Foreign Countries. In-8°, 322 p. Constable. 26 fr. 25.

8° *Législation. — Économie politique et sociale.*

Parliamentary. — Africa. Labour in the Transvaal Mines. Further Correspondence, May to November, 1905. 1 fr. 15.

9° *Objets divers.*

DANGERFIELD (J.-E.). — Brass and Iron Founding. In-12, vi-56 p. av. fig. Dawburn and Ward. 0 fr. 65.

DEINHARD-SCHLOMANN. — Series of Technical Dictionaries in Six Languages. By *K. Deinhardt* and others. Vol. I. The Machine-

Elements and Tools for Working in Metal. In-8°. Constable. 6 fr. 25.

RICHARDS (J.-W.). — Metallurgical Calculations. Part I. In-8°. Spon. 10 fr. 65.

OUVRAGES AMÉRICAINS.

The Mineral Industry. Vol. VIII, 1904. In-8°, xv-589 p. av. fig. New-York, Eng. and Mining Journal. 25 fr.

MERRILL (G.-P.). — Catalogue of the Type and Figured Specimens of Fossils, Minerals, Rocks, and Ores in the Department of Geology. U. S. National Museum. Part I, Fossil Invertebrates. (Extr. du *Bulletin of the U. S. Nat. Mus.*) In-8°, 700 p. Washington. 6 fr. 25.

MILLER (G.-W.). — Elements of mining geology and metallurgy. In-8°, 504 p. av. 350 fig. New-York, Eng. and Mining Journal. 18 fr.

WYER (S.-S.). — A treatise on producer-gas and gas-producers. In-8°, 296 p. av. fig. New-York, Eng. and Mining Journal. 20 fr.

OUVRAGES ALLEMANDS.

1° *Mathématiques et Mécanique pures.*

AHRENS (R.). — Die Ausgleichungsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate u. ihre spezielle Anwendung auf die Geodäsie, nebst e. Anh. v. Beispielen. In-8°, IV-102 p. av. 13 fig. Leipzig, G.-J. Göschen. 2 fr. 50.

CHARLIER (C.-V.-L.). — Über die Attraktion zweier festen Centra auf e. beweglichen Punkt u. die Beziehung dieses Problems zum Problem der zwei Körper. (Extr. des *Arkiv f. matematik, astronomi och fysik.*) In-8°, 10 p. Upsal. 4 fr.

—— Über die Darstellung willkürlicher Funktionen. (Extr. du même recueil.) In-8°, 35 p. Upsal. 2 fr.

CZUBER (E.). — Vorlesungen üb. Differential- u. Integralrechnung. I. Bd., 1. u. 2. Hälfte. 2., sorgfältig durchgeseh. Aufl. In-8°, 256 p. av. 20 fig.; XIV p. et p. 257-560 av. 95 fig. Leipzig, B.-G. Teubner. 7 fr. 50 chaque moitié.

DÖLP (H.). — Grundzüge u. Aufgaben der Differential- u. Integralrechnung nebst den Resultaten, neu bearb. v. *E. Netto*. 11. Aufl. In-8°, IV-216 p. Giessen, A. Töpelmann. 2 fr. 25.

EHRENFEST (T. u. P.). — Bemerkung zur Theorie der Entropiezunahme in der *Statistichen Mechanik* v. W. Gibbs. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 10 p. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 45.

Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften m. Einschluss ihrer Anwendungen. Hrsg. im Auftrage der Akademien der Wissenschaften zu Göttingen, Leipzig, München u. Wien sowie unter Mitwirkg. zahlreicher Fachgenossen. IV. Bd. Mechanik. Red. v. *F. Klein* u. *C.-H. Müller*. 2. Tl. 3. Heft. In-8°, p. 281-472 av. fig. Leipzig, B.-G. Teubner. 7 fr. 25.

FROBENIUS (G.) u. I. SCHUR. — Über die reellen Darstellungen der endlichen Gruppen. — Über die Äquivalenz der Gruppen linearer Substitutionen. (Extr. des *Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 32 p. Berlin, G. Reimer. 1 fr. 25.

HAGEN (G.-S.-J.). — Synopsis der höheren Mathematik. III. Bd. Differential- u. Integralrechng. 7. Lfg. In-4°, VI p. et p. 385-471. Berlin, F.-L. Dames. 6 fr. 25. (Le 3e vol. complet, 43 fr. 75.)

HARTOGS (F.). — Einige Folgerungen aus der Cauchyschen Integralformel bei Funktionen mehrerer Veränderlichen. (Extr. des *Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wiss.*) In-8°, p. 223-242. Munich, G. Franz. 0 fr. 50.

HOLLEFREUND (K.).— Die Elemente der Mechanik vom Standpunkte des Hamilton'schen Prinzips. (2. Tl.) In-8°, 23 p. av. 2 pl. Berlin, Weidmann. 1 fr. 25.

KOEBE (P.). — Ueber diejenigen analytischen Functionen e. Arguments, welche e. algebraisches Additionstheorem besitzen. In-8°, 32 p. Berlin, Mayer u. Müller. 2 fr. 25.

KOHN (G.). — Über den Wurf v. 6 Punkten der Ebene. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 29 p. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 75.

KORN (A.). — Abhandlungen zur Elastizitätstheorie. I. Allgemeine Lösg. des elast. Gleichgewichtsproblems bei gegebenen Verrückgn. an der Oberfläche. (Extr. des *Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wiss.*) In-8°, p. 37-80. Munich, G. Franz. 0 fr. 75.

—— Untersuchungen zur allgemeinen Theorie der Potentiale v.

Flächen u. Räumen. (Extr. du même recueil. In-8°, p. 3-36. Münich, G. Franz. 0 fr. 75.

LANDAU (E.). — Über das Nichtverschwinden e. Dirichletschen Reihe. (Extr. des *Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss.*, In-8°, 7 p. Berlin, G. Reimer. 0 fr. 65.

MERTENS (F.). — Über die Gestalt der Wurzeln e. Klasse auflösbarer Gleichungen, deren Grad e. Primzahlpotenz ist. Extr. du même recueil.) In-8°, 7 p. Berlin, G. Reimer. 0 fr. 65.

—— Über den Dedekind'schen Beweis der Irreduktibilität der Gleichung f. die primitiven n^{ten} Einheitswurzeln. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.* In-8°, 4 p. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 25.

—— Über die Irreduktibilität der binomischen Gleichung. (Extr. du même recueil.) In-8°, 3 p. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 25.

—— Die Kummer'sche Zerfällung der Kreisteilungsresolvente. (Extr. du même recueil.) In-8°, 17 p. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 50.

NIELSEN (N.). — Handbuch der Theorie der Gammafunktion. In-8°, x-326 p. Leipzig, B.-G. Teubner. 15 fr.

OLSSON (O.). — Über die Bewegung symmetrisch schraubenförmiger Körper in Flüssigkeiten. Extr. des *Arkiv f. matematik, astronomi och fysik.* In-8°, 38 p. Upsal. 2 fr.

OSEEN (C.-W.). — Über e. Klasse v. verallgemeinerten Funktionentheorien. (Extr. du même recueil.) In-8°, 17 p. Upsal. 1 fr. 25.

PERRON (O.). — Note üb. die Konvergenz v. Kettenbrüchen m. positiven Gliedern. (Extr. des *Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wiss.*) In-8°, p. 315-322. Münich, G. Franz. 0 fr. 25.

—— Über die Konvergenz periodischer Kettenbrüche. (Extr. du même recueil.) In-8°, p. 495-503. Münich, G. Franz. 0 fr. 25.

PICK (G.). — Natürliche Geometrie ebener Transformationsgruppen. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 21 p. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 90.

—— Zur Theorie der Differentiationsprozesse der Invariantentheorie. (Extr. du même recueil.) In-8°, 9 p. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 45.

PRINGSHEIM (A.). — Über einige Konvergenz-Kriterien f. Kettenbrüche m. komplexen Gliedern. (Extr. des *Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wiss.*) In-8°, p. 357-380. Münich, G. Franz. 0 fr. 50.

SCHOTTKY (F.). — Bemerkungen zu meiner Mittheilung: Über den Picardschen Satz u. die Borelschen Ungleichungen. (Extr. des *Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss.*) In-8°, Berlin, G. Reimer. 0 fr. 65.

Schubert (H.). — Die Ganzzahligkeit in der algebraischen Geometrie. In-8°, 58 p. Hambourg, Herold. 2 fr. 50.

Schur (I.). — Arithmetische Untersuchungen üb. endliche Gruppen linearer Substitutionen. (Extr. des *Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 21 p. Berlin, G. Reimer. 1 fr. 25.

Seeliger (H.). — Über die sogenannte absolute Bewegung. (Extr. des *Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wiss.*) In-8°, p. 85-137. München, G. Franz. 1 fr.

Stiditz (K.). — Ein zum Normalproblem der Ellipse gehöriger Satz u. dessen konstruktive Verwendung. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 8 p. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 40.

Strömgren (E.). — Verallgemeinerung e. Satzes aus der Theorie der Kugelfunktionen. (Extr. des *Arkiv f. matematik, astronomi och fysik.*) In-8°, 3 p. Upsal. 0 fr. 50.

Wirtinger (W.). — Über die Anzahl der linear unabhängigen hypergeometrischen Integrale n^{ter} Stufe. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 18 p. avec 3 fig. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 85.

2° *Physique et Chimie.*

Arnold (C.). — Abriss der allgemeinen od. physikalischen Chemie. Als Einführg. in die Anschaugn. der modernen Chemie. 2. verb. u. ergänzte Aufl. In-8°, VIII-228 p. av. fig. Hambourg, L. Voss. 4 fr. 70.

Arrhenius (S.). — Theorien der Chemie. Nach Vorlesgn., geh. an der Universität v. Kalifornien zu Berkeley. Mit Unterstützg. des Verf. aus dem engl. Mskr. übers. v. *A. Finkelstein.* In-8°, VII-177 p. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft. 8 fr. 75.

—— Die vermutliche Ursache der Klimaschwankungen. (Extr. des *Meddelanden fran k. vetenskapsakad. Nobelinstitut.*) In-8°, 10 p. Upsal. 1 fr.

Barvir (H.). — Zur Lichtbrechung des Goldes, Silbers, Kupfers u. Platins. (Extr. des *Sitzungsber. d. böhm. Gesellsch. d. Wiss.*) In-8°, 14 p. Prague, F. Rivnac. 0 fr. 25.

Bausenwein (E.-G.). — Über die Abhängigkeit des Peltiereffektes Eisen — Konstantan v. der Temperatur. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 9 p. av. 2 fig. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 60.

Beckenhaupt (C.). — Über die Konstitution des Äthers u. der Elektronen u. den Mechanismus der elektromagnetischen Vorgänge. In-8°, VI-89 p. av. fig. Heidelberg, C. Winter. 3 fr.

—— Die Tetraeder-Theorie im Leben, in der Evolution u. im

Aufbau der Materie. Grundzüge e. atomistisch-mechan. Naturgeschichte. In-8°, XIX-91 p. av. fig. Heidelberg, C. Winter. 3 fr. 50.

Beilstein (F.). — Organische Chemie. 3. Afl. Ergänzgsbde. Hrsg. v. *P. Jacobson*. 62.-64. Lfg. Hambourg, Voss. Chaque livraison 2 fr. 25.

Bertelsmann (W.). — Die Technologie der Cyanverbindungen. In-8°, XII-332 p. av. 27 fig. Munich, R. Oldenbourg. 12 fr. 50.

Biltz (H.). — Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. 2. Aufl. In-8°, III-64 p. av. 8 fig. Leipzig, Veit u. Co. 2 fr. 75.

Brass (A.). — Untersuchungen üb. das Licht u. die Farben. 1. Tl. In-8°, VI-207 p. av. 70 fig. Osterwieck, A.-W. Zickfeldt. 5 fr.

Bunzl (L.). — Über die Occlusion der Radiumemanation durch feste Körper. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 11 p. av. 3 fig. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 70.

Eberhard (G.). — Spektroskopische Untersuchung der Terbiumpräparate v. Dr. G. Urbain. (Extr. des *Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 21 p. Berlin, G. Reimer. 1 fr. 25.

Ehrenfeld (R.). — Grundriss e. Entwicklungsgeschichte der chemischen Atomistik zugleich Einführung in das Studium der Geschichte der Chemie. In-8°, VIII-314 p. av. 4 portraits. Heidelberg, C. Winter. 10 fr.

Ehrenfest (P.). — Über die physikalischen Voraussetzungen der Planck'schen Theorie der irreversiblen Strahlungsvorgänge. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 14 p. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 50.

Exner (F.-M.). — Über Druck u. Temperatur bewegter Luft. (Extr. du même recueil.) In-8°, 22 p. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 65.

Galitzin (F.-B. u. J. Wilip. — Spectroscopische Untersuchungen. (Extr. des *Mém. de l'Acad. imp. des Sciences de St.-Pétersbourg.*) In-4°, 112 p. av. 5 fig. et 2 pl. St.-Pétersbourg. 5 fr.

Garbasso (A.). — Vorlesungen üb. theoretische Spektroskopie. In-8°, VIII-256 p. av. 65 fig. et 1 pl. Leipzig, J.-A. Barth. 8 fr. 75.

Gattermann (L.). — Tabelle zur Berechnung der volumetrischen Stickstoff-Bestimmungen. In-8°, 40 p. Leipzig, Veit u. Co. 1 fr. 50.

Gehrcke (E.) u. O. v. Baeyer. — Über die Trabanten der Quecksilberlinien. (Extr. des *Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 6 p. Berlin, G. Reimer. 0 fr. 65.

Hänzel (E.). — Die Körperreaktion gegen das Licht als Ursache der Reflexion, Brechung u. Polarisation des Lichts gegenüber

den Röntgenstrahlen. In-8°, 29 p. av. 1 pl. Leipzig, R. Uhlig. 0 fr. 65.

Hess (V.-F.). — Über das Brechnungsvermögen v. Mischungen zweier Flüssigkeiten unter Berücksicht. der beim Mischen eintretenden Volumänderung. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 21 p. av. 4 fig., 2 pl. et 2 tabl. Vienne, A. Hölder. 1 fr. 15.

Hintz (E.). — Chemische u. physikalisch-chemische Untersuchung der Lindenquelle zu Birresborn in der Eifel. Nebst Untersuchgn. üb. deren Radioaktivität. Ausgeführt im chem. Laboratorium Fresenius unter Mitwirkg. v. *L. Grünhut*. In-8°, 45 p. Wiesbaden, C.-W. Kreidel. 1 fr. 50.

—— Chemische u. physikalisch-chemische Untersuchung der Salztrinkquelle zu Bad Pyrmont. Im Auftrage der fürstl. Waldeckschen Domänenkammer zu Arolsen ausgeführt im chem. Laboratorium Fresenius unter Mitwirkg. v. *L. Grünhut*. In-8°, 45 p. Wiesbaden, C.-W. Kreidel. 1 fr. 50.

Holzmüller (G.). — Die neueren Wandlungen der elektrischen Theorien einschliesslich der Elektronentheorie. 2 Vorträge. In-8°, viii-119 p. av. 22 fig. Berlin, J. Springer. 3 fr. 75.

Jakob (M.). — Technisch-physikalische Untersuchungen v. Aluminium-Elektrolytzellen. (Extr. de *Sammlg. elektrotechn. Vorträge.*) In-8°, iv-131 p. av. 32 fig. et 31 graphiques. Stuttgart, F. Enke. 4 fr. 50.

Jaumann (G.). — Elektromagnetische Vorgänge in bewegten Medien. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 50 p. av. 5 fig. Vienne, A. Hölder. 1 fr. 90.

Kauffmann (H.) — Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz u. chemischer Konstitution. (Extr. de *Sammlg. chem. u. chemisch-techn. Vorträge.*) In-8°, 102 p. Stuttgart, F. Enke. 3 fr.

Klason (P.) u. T. Carlson. — Ueber die volumetrische Bestimmung v. organischen Sulfhydraten u. Thiosäuren. (Extr. des *Arkiv f. kemi, mineralogi och geologi.*) In-8°, 6 p. Upsal. 0 fr. 75.

—— —— Zur Kenntnis der Thioglykolsäure. (Extr. du même recueil.) In-8°, 9 p. Upsal. 0 fr. 75.

Knoblauch (O.) u. M. Jakob. — Über die spezifische Wärme C_p des überhitzten Wasserdampfes f. Drucke bis 8 Atmosphären u. Temperaturen bis 350° C. (Extr. des *Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wiss.*) In-8°, p. 441-446 av. 1 pl. Munich, G. Franz. 0 fr. 25.

Knoll (H.). — Über langsame Ionen in atmosphärischer Luft.

Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.,* In-8°, 12 p. av. 2 fig. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 60.

Kunz (J.). — Ueber die Induktion der in Drehfeldern rotierenden Kugeln. (Extr. de *Sammlg. elektrotechn. Vorträge.*) In-8°, 60 p. av. 19 fig. Stuttgart, F. Enke. 3 fr.

Landolt (H.). — Untersuchungen üb. die fraglichen Änderungen des Gesammtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper. (Extr. des *Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss.,* 2. Mittheilg. In-8°, 33 p. Berlin, G. Reimer. 2 fr. 50.

Lang (V. v.). — Versuche im elektrostatischen Drehfelde. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 12 p. av. 1 pl. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 65.

Lecher (E.). — Thomson-Effekt in Eisen, Kupfer, Silber u. Konstantan. (Extr. du même recueil.) In-8°, 26 p. av. 3 fig. et 1 pl. Vienne, A. Hölder. 1 fr. 15.

—— Zur Theorie der Thermoelektrizität. (Extr. du même recueil.) In-8°, 24 p. av. 11 fig. Vienne, A. Hölder. 1 fr. 25.

Lerch (F. v.). — Trennungen des Radiums C vom Radium B'. Extr. du même recueil.) In-8°, 12 p. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 65.

Lorentz (H.-A.). — Ergebnisse u. Probleme der Elektronentheorie. Vortrag. 2. durchgesch. Aufl. In-8°, III-59 p. av. fig. Berlin, J. Springer. 1 fr. 90.

—— Lehrbuch der Physik. Nach der 4., v. *H.-A. Lorentz* u. *L.-H. Siertsema* bearb. Aufl. u. unter Mitwirkg. des Verf. aus dem Holl. übers. v. *G. Siebert.* 1. Bd. In-8°, v-482 p. av. 236 fig. Leipzig, J.-A. Barth. 10 fr.

Lundén (H.). — Bemerkungen zur Theorie der amphoteren Elektrolyte. (Extr. des *Arkiv f. kemi, mineralogi och geologi.* In-8°, 6 p. Upsal. 1 fr.

Meitner (L.). — Wärmeleitung in inhomogenen Körpern. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 13 p. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 65.

Meyer (S.) u. E. Ritter v. Schweidler. — Untersuchungen üb. radioaktive Substanzen. (VI. Mitteilg.) Über Radium F (Polonium). (Extr. du même recueil.) In-8°, 26 p. av. 4 fig. Vienne, A. Hölder. 1 fr. 20.

Meyer (V.) u. P. Jacobson. — Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. Hrsg. v. *P. Jacobson.* I. Bd. Allgemeiner Tl. — Verbindungen der Fettreihe. Neu bearb. v. *P. Jacobson* u. *R. Stelzner* 1. Tl. Allgemeiner Tl. — Die aliphat. Kohlenwasserstoffe u. ihre einwert. Abkömmlinge. I. Abtlg. In-8°, p. 1-448 av. fig. Leipzig. Veit u. Co. 13 fr. 50.

Mie (G.). — Die neueren Foaschungen üb. Ionen u. Elektronen. (Extr. de *Sammlg. elektrotechn. Vorträge.*) 2. Aufl. In-8°, III-40 p. av. 4 fig. Stuttgart, F. Enke. 1 fr. 50.

Mollier (R.). — Neue Tabellen u. Diagramme f. Wasserdampf. In-8°, 26 p. av. 2 tabl. de diagrammes. Berlin, J. Springer. 2 fr. 50.

Nowicki (R.) u. H. Mayer. — Flüssige Luft. Die Verflüssigungsmethoden der Gase u. die neueren Experimente auf dem Gebiete der flüss. Luft gemeinverständlich dargestellt. 2. verb. u. erweit. Aufl. In-8°, 60 p. av. 48 fig. Mähr.-Ostrau, R. Papauschek. 2 fr.

Ostwald (W.). — Die chemische Reichsanstalt. In-8°, 28 p. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft. 1 fr. 25.

—— Lehrbuch der allgemeinen Chemie. (In 2 Bdn.) II. Bds. 3 Tl.; Verwandtschaftslehre. 2. Tl. 1. Lfg. 2., umgearb. Aufl. In-8°, p. 1-264 av. 203 fig. Leipzig, W. Engelmann. 8 fr. 75.

Patschke (A.). — Vom Stern zum Atom. Beitrag zum Weltgesetz. In-8°, 17 p. Munich, Seitz u. Schauer. 1 fr. 90.

Planck (M.). — Vorlesungen üb. die Theorie der Wärmestrahlung. In-8°, VIII-222 p. av. 6 fig. Leipzig, J.-A. Barth. 8 fr. 75.

Prandtl (W.). — Die Literatur des Vanadins, 1904-1905. In-8°, 117 p. Hambourg, L. Voss. 5 fr.

Przibram (K.). — Über die Kondensation v. Dämpfen in ionisierter Luft. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 6 p. av. 1 fig. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 35.

—— Über Elektrizitätsleitung u. Entladung in schlechtleitenden Flüssigkeiten. (Extr. du même recueil.) In-8°, 16 p. av. 6 fig. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 85.

Remsen (I.). — Anorganische Chemie. 3. Aufl. der deutschen Ausg. selbständig bearb. v. K. *Seubert*. In-8°, XVI-528 p. av. 21 fig. et 2 pl. Tübingen, H. Laupp. 11 fr. 75.

Richter's (V. v.) Lehrbuch der anorganischen Chemie. Bearb. v. *H. Klinger*. 11. Aufl. Unveränd. Neudr. In-8°, XII-534 p. av. 68 fig. et 1 pl. de spectres. Bonn, F. Cohen. 11 fr. 25.

Sackur (O.). — Über die Bedeutung der Elektronentheorie f. die Chemie. In-8°, 21 p. Halle, W. Knapp. 1 fr. 25.

Saucé (E. de la). — Das Wesen des Weltäthers u. der Naturkräfte nach e. rein mechan. Theorie erklärt. In-8°, 52 p. Berlin, C. Berg. 1 fr. 25.

Sieveking (H.). — Beiträge zur Theorie der elektrischen Entladung in Gasen. Habilitationsschrift. In-8°, 72 p. av. fig. et 2 pl. Freiburg i/B., Speyer u. Kaerner. 2 fr. 50.

Stavenhagen (A.). — Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. In-8°, x-525 p. av. 174 fig. Stuttgart, F. Enke. 14 fr. 50.

Strunz (F.). — Über die Vorgeschichte u. die Anfänge der Chemie. Eine Einleitg. in die Geschichte der Chemie des Altertums. In-8°, vii-69 p. Vienne, F. Deuticke. 2 fr. 50.

Stücker (N.). — Über den Einfluss der Substanzmenge auf die Wahrscheinlichkeit des Kristallisierens unterkühlter Flüssigkeiten. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 16 p. Vienne. A. Hölder. 0 fr. 50.

Tschermak (G.). — Metasilikate u. Trisilikate (3. Mitteilg. üb. die Darstellg. der Kieselsäuren). (Extr. des *Sistzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 24 p. av. 1 fig. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 95.

Zacharias (J.). — Die wirklichen Grundlagen der elektrischen Erscheinungen. Aufklärungen üb. den Magnetismus durch neue Versuche. In-8°, 206 p. av. 55 fig. Berlin, J. Bohne. 7 fr. 50.

3° *Minéralogie. — Géologie. — Paléontologie.*

Ammon (L.). — Zur Geologie v. Togo u. vom Nigerlande. (Extr. des *Mittlgn. d. geogr. Gesellsch. in München.*) In-8°, p. 393-474 av. fig. et 1 carte. Münich, Literar.-artist. Anstalt. 1 fr. 90.

Baumhauer (H.). — Über die regelmässige Verwachsung v. Rutil u. Eisenglanz. (Extr. des *Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 6 p. av. 2 fig. Berlin, G. Reimer. 0 fr. 65.

Becker (O.). — Der Basalt vom Finkenberg. In-8°, v-61 p. av. 1 pl. Bonn, H. Behrendt. 3 fr.

Beiträge zur Mineralogie v. Japan. Hrsg. v. *T. Wada*. Nr. 2. In-8°, p. 23-74 av. fig. et 1 pl. Tokyo. 2 fr. 50.

Bergt (W.). — Das Gabbromassiv im bayrisch-böhmischen Grenzgebirge. (II.) (Extr. des *Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 11 p. Berlin, G. Reimer. 0 fr. 65.

Berwerth (F.). -- Künstlicher Metabolit. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 14 p. av. 1 pl. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 65.

Bödige (N.). — Hüggel u. Silberberg. Ein historisch-geolog. Beitrag zur Landeskunde v. Osnabrück. In-8°, 30 p. avec 2 pl. Osnabrück, F. Schöningh. 1 fr.

Brezina (A.). — Meteoritenstudien. (Extr. des *Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-4°, 9 p. av. 2 pl. Vienne, A. Hölder. 3 fr.

Brezina (A.) u. E. Cohen. — Die Struktur u. Zusammensetzung der Meteoreisen, erläutert durch photograph. Abbildgn. geätzter

Schnittflächen. Die Aufnahmen v. *J. Grimm* u. *H. Heydenhauss*. I. Bd. : Lithosiderite u. Oktaedrite m. feinsten u. feinen Lamellen. 4. u. 5. Lfg. In-4°, 17 pl. av. 18 p. de texte, et 1 portrait. Stuttgart, E. Schweizerbart. 50 fr.

DIENER (C.). — Entwurf e. Systematik der Ceratitiden des Muschelkalkes. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 42 p. Vienne, A. Hölder. 1 fr.

—— Ueber einige Konvergenzerscheinungen bei triadischen Ammoneen. (Extr. du même recueil.) In-8°, 25 p. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 65.

GASSER (G.). — Die Mineralien Tirols. 2. Lfg. Rochl., Zimmermann. 0 fr. 95.

GEINITZ (E.). — XIX. Beitrag zu. Geologie Mecklenburgs. (Extr. des *Archiv d. Ver. d. Freunde d. Naturgesch. in Meckl.*) In-8°, 32 p. av. 2 pl. Güstrow, Opitz u. Co. 1 fr. 25.

GÜNTHER (S.). — Neue Beiträge zur Theorie der Erosionsfiguren. (Extr. des *Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wiss.*) In-8°, p. 477-494 avec 8 fig. Münich, G. Franz. 0 fr. 50.

HANDLIRSCH (A.). — Die fossilen Insekten u. die Phylogenie der rezenten Formen. Ein Handbuch f. Paläontologen u. Zoologen. (In etwa 8 Lfgn.) 1. Lfg. In-8°, VI-160 p. av. 9 pl. Leipzig, W. Engelmann. 10 fr.

HINTZE (C.). — Handb. d. Mineral. 9. Lfg. Leipzig, Veit u. Co. 6 fr. 25.

HOFF (J.-H. van't). — Untersuchung üb. die Bildungsverhältnisse ozeanischer Salzablagerungen. XLV-XLVII. (Extr. des *Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 5 p.; 7 p. av. fig.; 8 p. Berlin, G. Reimer. Chaque fascicule 0 fr. 65.

HOERNES (R.). — Untersuchung der jüngeren Tertiärablagerungen des westlichen Mittelmeeres. (II. Reisebericht.) (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 24 p. av. 2 fig. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 65.

—— Untersuchungen der jüngeren Tertiärgebilde des westlichen Mittelmeergebietes. (3. Reisebericht.) (Extr. du même recueil.) In-8°, 27 p. av. 4 fig. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 75.

KATZER (F.). — Beitrag zur Geologie v. Ceará (Brasilien). (Extr. des *Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-4°, III-36 p. av. 20 fig. et 1 carte en coul. Vienne, A. Hölder. 5 fr.

KLEIN (C.). — Studien üb. Meteoriten, vorgenommen auf Grund des Materials der Sammlung der Universität Berlin. (Extr. des *Abhandlgn. d. preuss. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 141 p. av. 3 pl. Berlin, G. Reimer. 8 fr. 75.

Klemm (G.). — Bericht üb. Untersuchungen an den sogenannten « Gneissen » u. den metamorphen Schiefergesteinen der Tessiner Alpen. (III.) (Extr. des *Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 12 p. av. 3 fig. Berlin, G. Reimer. 0 fr. 65.

Koehne (W.). — Verzeichnis der geologischen Literatur üb. die Fränkische Alb u. der f. deren Versteinerungskunde u. Geologie wichtigsten Literatur aus anderen Gebieten. I. Tl. : Alphabetischen Verzeichnis bis 1905. (Extr. des *Abhandlgn. d. naturh. Gesellsch., Nürnberg.*) In-8°, 29 p. Nüremberg, C. Koch. 1 fr.

Krasser (F.). — Fossile Pflanzen aus Transbaikalien, der Mongolei u. Mandschurei. (Extr. des *Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-4°, 46 p. av. 4 pl. Vienne, A. Hölder. 6 fr. 60.

Langenhan (A.). — Fauna u. Flora des Rotliegenden in der Umgebung v. Friedrichroda in Thür. In-4°, 12 p. av. fig. et pl. Friedrichroda. 6 fr. 25.

Lethaea geognostica. Handbuch der Erdgeschichte m. Abbildgn. der f. die Formationen bezeichnendsten Versteinergn. Hrsg. v. e. Vereinigg. v. Geologen unter der Red. v. *F. Frech.* II. Thl. Das Mesozoicum. 1. Bd. Trias. 3. Lfg. : Die alpine Trias des Mediterran-Gebietes, von *G. v. Arthaber.* In-8°, p. 223-472 av. 67 fig., 4 tabl. et 33 pl. Stuttgart, E. Schweizerbart. 56 fr. 25.

Linck (G.). — Tabellen zur Gesteinskunde, f. Geologen, Mineralogen, Bergleute, Chemiker, Landwirte u. Techniker zusammengestellt. 2. verm. u. verb. Aufl. In-8°, 9 tabl. av. 4 pl. et III-1 p. de texte. Iéna, G. Fischer. 2 fr. 50.

Martini u. Chemnitz : Conchylien-Cabinet. 506.-508. Lfg. Nüremberg, Bauer u. Raspe. Chaque fascicule 11 fr. 25.

—— —— Sect. 169. Nüremberg, Bauer u. Raspe. 33 fr. 75.

Nickel. — Geologische Ausflüge in Frankfurt a. O. u. seine Umgebung nebst Ergänzungen aus der Geologie des norddeutschen Flachlandes. In-8°, VIII-60 p. av. 16 fig. et 3 pl. Frankfurt a. O., Waldow. 0 fr. 65.

Osann (A.). — Beiträge zur chemischen Petrographie. II. Tl. Analysen der Eruptivgesteine aus den J. 1884-1900. Mit. e. Anh. : Analysen isolierter Gemengteile. In-8°, VII-264 p. doubles et p. 265-266. Stuttgart, E. Schweizerbart. 20 fr.

Pantocsek (J.). — Beschreibung neuer Bacillarien, welche in der Pars III der « Beiträge zur Kenntniss der fossilen Bacillarien Ungarns » abgebildet wurden. In-8°, 118 p. Pozony. 7 fr. 50.

Piltz (E.). — Die Gliederung der Trias bei Jena. Eine Übersicht f. geolog. Exkursionen, nebst e. Verzeichnis der Literatur üb.

die Trias Ostthüringens. 2., verb. Aufl. In-8°, II-24 p. Iéna, H.-W. Schmidt. 0 fr. 75.

Richter (P.-B.). — Beiträge zur Flora der unteren Kreide Quedlinburgs. I. Tl. Die Gattg. *Hausmannia* Dunker u. einige seltenere Pflanzenreste. In-fol., VI-27 p. av. 7 pl. Leipzig, W. Engelmann. 11 fr. 25.

Rothpletz (A.). — Geologische Alpenforschungen. II. Ausdehnung u. Herkunft der rhaet. Schubmasse. In-8°, VIII-261 p. av. 99 fig. et 1 carte. Münich, J. Lindauer. 15 fr.

Rzehak (A.). — Der Unterkiefer v. Ochos. Ein Beitrag zur Kenntnis des altdiluvialen Menschen. (Extr. des *Verhandlgn. d. naturforsch. Vereines in Brünn.*) In-8°, 26 p. av. 5 fig. et 2 pl. Brünn, C. Winiker. 1 fr. 50.

Sammlungen des geologischen Reichs-Museums in Leiden. I. Beiträge zur Geologie Ost-Asiens u. Australiens. Hrsg. v. K. *Martin*. III. Bd. 2. Heft. In-8°, p. 105-144 av. 2 pl. et 1 carte. Leyde, E.-J. Brill. 6 fr. 25.

Sauer (A.). — Mineralkde. 3.-4. Abtlg. Stuttgart, Franckh. Chaque fascicule 2 fr. 35.

Schroeder van der Kolk (J.-L.-C.). — Tabellen zur mikroskopischen Bestimmung der Mineralien nach ihrem Brechungsindex. 2. umgearb. u. verm. Aufl. v. *E.-H.-M. Beekmann*. In-8°, VI-67 p. av. 1 pl. Wiesbaden, C.-W. Kreidel. 4 fr. 50.

Sommerfeldt (E.). — Geometrische Kristallographie. In-8°, X-139 p. av. 69 fig. et 31 pl. Leipzig, W. Engelmann. 8 fr. 75.

Spezialkarte, geologische, des Grossherzogt. Baden, hrsg. v. der grossherzogl. bad. geolog. Landesanstalt. 1 : 25.000. Blatt 22, 54, 108 u. 132. Av. texte explicatif. In-8°, 62 p., 14 p., 25 p., 48 p. Heidelberg, C. Winter. Chaque feuille 2 fr. 50.

Spezialkarte, geologische, des Königr. Sachsen. 1 : 25.000. Hrsg. vom königl. Finanzministerium. Bearb. unter Leitg. v. *H. Credner*. Blatt 27 u. 115. Leipzig, W. Engelmann. Chaque carte 2 fr. 50 ; avec texte explic. (67 p. ; 62 p.), 3 fr. 75.

Stübel (A.). — Die Vulkanberge v. Colombia. Geologisch-topographisch aufgenommen u. beschrieben. Nach dessen Tode ergänzt u. hrsg. v. *T. Wolf*. In-4°, VII-154 p. av. 53 fig., 37 pl. et 3 cartes. Dresden, W. Baensch. 25 fr.

Uebersichtskarte, geologische, v. Württemberg u. Baden, dem Elsass, der Pfalz u. den weiterhin angrenzenden Gebieten. Hrsg. v. dem k. württemberg. statist. Landesamt. Auf Grund der geolog. Spezialaufnahmen. u. m. Orig.-Beiträgen der geolog. Landesanstalten v. Preussen, Bayern, Elsass-Lothringen, Baden,

Hessen u. Württemberg bearb. v. *C. Regelmann*. 6., verb. Aufl. der geognost. Uebersichtskarte des Königr. Württemberg. 1 : 600.000. Av. texte explic. in-8°, 27 p. Stuttgart, H. Lindemann. 3 fr. 75.

WAAGEN (L.). — Die Virgation der istrischen Falten. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 17 p. av. 1 pl. Vienne, A. Hölder. 0 fr. 95.

WALTHER (J.). — Vorschule der Geologie. Eine gemeinverständl. Einführg. u. Anleitg. zu Beobachtgn. in der Heimat. 2. ergänzte u. verb. Aufl. In-8°, VIII-230 p. av. 105 fig. et 8 cartes. Iéna, G. Fischer. 2 fr. 50.

WALTHER (K.). — 12 Tafeln der verbreitetsten Fossilien aus dem Buntsandstein u. Muschelkalk der Umgebung v. Jena. In-8°, XVI-46 p. de texte av. 1 fig. Iéna, G. Fischer. 3 fr. 75.

WEINSCHENK (E.). — Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsmikroskops. 2., umgearb. u. verm. Aufl. In-8°, VIII-147 p. av. 135 fig. Freiburg i/B., Herder. 5 fr.

WOLFF (F. v.). — Bericht üb. die Ergebnisse der petrographisch-geologischen Untersuchungen des Quarzporphyrs der Umgegend v. Bozen. (Extr. des *Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 13 p. Berlin, G. Reimer. 0 fr. 65.

4° *Mécanique appliquée et Machines.*

Beiträge zur Frage der Regulierung hydraulischer Motoren. Sammlung einschläg. Aufsätze, hrsg. v. *A. Budau*. II. Heft. In-8°, VIII-93 p. av. 69 fig. et 1 pl. Vienne, C. Fromme. 5 fr.

BÖTTCHER (A.). — Krane. Ihr allgemeiner Aufbau nebst maschineller Ausrüstg., Eigenschaften ihrer Betriebsmittel, einschläg. Maschinen-Elemente u. Trägerkonstruktionen. Unter Mitwirkg. v. *G. Frasch*. In-8°, XV-500 et IV p. av. 492 fig., 48 pl. et 41 tableaux. Münich, R. Oldenbourg. 31 fr. 25.

BRESLAUER (E.). — Der Maschinenbau. 17.-31. Lfg. Leipzig, Verlag d. Maschinenbau. Chaque livraison 0 fr. 65.

DANCKWERTS. — Ausgewählte Kapitel der Hydraulik. I. Tabelle zur Berechng. der Stauweiten in offenen Wasserläufen m. einführ. Erörtergn. üb. die Bewegg. des Wassers in geschlossenen u. offenen Röhren. — II. Die Grundlagen der Turbinenberechng. — III. Vom Stoss des Wassers, nebst Anh. üb. die Wirkg. der Buhnen. In-8°, 34 p. av. 35 fig. ; 74 p. av. 102 fig. ; 7 p. et 60 p. av. 86 fig. et 2 tabl. Wiesbaden, C.-W. Kreidel. 4 fr. 90.

Danckwerts. — Der Stoss des Wassers, nebst Anh. : die Wirkg. der Buhnen. In-8°, 60 p. av. 56 fig. Wiesbaden, C.-W. Kreidel. 1 fr. 65.

Freytag (F.). — Hilfsbuch f. den Maschinenbau. Für Maschinentechniker, sowie f. den Unterricht an techn. Lehranstalten. 2., verb. u. verm. Aufl. In-8°, xii-1.152 p. av. 1.004 fig. et 8 pl. Berlin, J. Springer. 12 fr. 50.

Graf (O.). — Theorie, Berechnung u. Konstruktion der Wasserturbinen u. deren Regulatoren. Ein Lehrbuch f. Schule u. Praxis. 3., neubearb. u. erweit. Aufl. In-8°, xii-281 p. av. 237 fig., 15 tabl. et 30 pl. Münich, A Lachner. 15 fr.

Heinel (C.). — Vereinfachte Behandlung thermodynamischer Aufgaben des praktischen Maschinenbaues vermittelst Schaulinien. In-4°, iii-xx-43 p. av. 49 fig. et 4 pl. Weimar, C. Steinert. 3 fr. 50.

Hoyer (E. v.). — Lehrbuch der vergleichenden mechanischen Technologie. 1. Bd. Die Verarbeitg. der Metalle u. des Holzes. 4. neu bearb. Aufl. In-8°, xvi-534 p. av. 442 fig. Wiesbaden, C.-W. Kreidel. 15 fr.

Mengebier (W.). — Handbuch üb. die Dampfkesselfabrikation im Deutschen Reiche m. Berücksicht. der Zubehörteile zum Dampfkesselbau u. Dampfkesselbetriebe, vornehmlich im Interesse der Dampfkesselbesitzer bearb. u. hrsg. In-8°, v-120 p. av. 81 fig. Halle. 3 fr. 75.

Müller (W.). — Wasserkraft. Elementare Einführg. in den Bau u. die Anwendg. der Wasserräder u. Turbinen. In-8°, vii-82 p. av. 30 fig. et 1 pl. Hanovre, M. Jänecke. 3 fr. 50.

Neuberg (E.). — Statistik der Gasmotoren. (Extr. de *Die Gasmotorentechnik.*) In-4°, 7 p. Berlin, Boll u. Pickardt. 0 fr. 65.

Pfleiderer (C.). — Dynamische Vorgänge beim Anlauf v. Maschinen m. besond. Berücksicht. v. Hebemaschinen. In-8°, iv-84 p. av. 27 fig. Stuttgart, K. Wittwer. 3 fr. 50.

Pohlhausen (A.). — Berechnung, Ausführung u. Wartung der heutigen Dampfkessel-Anlagen. Lehr. u. Handbuch f. Techniker u. Ingenieure. 3., verm. u. verb. Aufl. In-4°, viii-209 p. av. fig. et 36 pl. et appendice de 92 p. av. fig. Mittweida, Polytechn. Buchh. 22 fr. 50.

—— Dampfkessel-Anlagen. 3. Aufl. 15. u. 16. Lfg. Mittweida, Polyt. Buchh. Chaque livraison 1 fr. 25.

Rosenkranz (P.-H.). — Geschichtliche u. technische Entwicklung des Indikators. Nachtrag zur 6. Aufl. des Hauptwerkes. Der

Indikator u. seine Anwendg. In-8°, VI-108 p. av. 145 fig. Berlin, Weidmann. 3 fr. 75.

SCHLESINGER (G.). — Die Werkzeugmaschinen auf der Weltausstellung in Lüttich 1905. Mit e. Vorbericht v. *P. Möller* (Extr. de la *Zeitschr. d. Ver. deut. Ingenieure.*) In-4°, 68 p. av. 288 fig. Berlin, J. Springer. 3 fr. 75.

SCHMATOLLA (E.). — Welche Vorzüge bietet die Generator-Gasfeuerung gegenüber der direkten Feuerung, an Beispielen aus der Praxis allgemeinverständlich erläutert. In-8°, 24 p. av. fig. Berlin, Polytechn. Buchh. A. Seydel. 1 fr. 60.

UHLAND'S Handbuch f. den praktischen Maschinen-Konstrukteur. 2., vollständig neu bearb. Aufl. Hrsg. v. *A. Holzt* u. *P. Wittsack* (In 5 Bdn. v. je 2 Tln.) I. Bd. 1. Tl. In-8°, VII-246 p. av. 1.196 fig. et 12 pl. Berlin, W. u. S. Loewenthal. 22 fr. 50.

WACHTEL (A.). — Anwendung der Graphostatik im Maschinenbau m. besond. Berücksicht. der statisch bestimmten Achsen u. Wellen. Elementares Lehrbuch. In-8°, VII-146 p. av. 194 fig. Hanovre, M. Jänecke. 5 fr. 50.

WEHNERT (E.). — Einführung in die Festigkeitslehre, nebst Aufgaben aus dem Maschinenbau u. der Baukonstruktion. In-8°, XII-235 p. av. 221 fig. Berlin, J. Springer. 7 fr. 50.

WEITZEL (K.-G.). — Schule d. Maschinentechnikers. 3. Bearbeitg. 28.-30. Heft. Leipzig, M. Schäfer. Chaque fascicule 0 fr. 65.

ZAHIKJANZ (G.). — Die Theorie, Berechnung u. Konstruktion der Dampfturbinen. In-8°, IV-179 p. av. 23 fig. Berlin, M. Krayn. 7 fr. 50.

5° *Applications industrielles de la chimie et de la physique. — Métallurgie.*

BECK (W.). — Die Elektrizität u. ihre Technik. 7. Aufl. (In 50 Heften.) 1.-14. Heft. In-8°, av. fig. et pl. Leipzig, E. Wiest Nachf. Chaque fascicule 0 fr. 65.

BISCAN (W.). — Die Starkstromtechnik. Ein Hand- u. Lehrbuch in 2 Bdn. I. Bd. : Gesetze u. Erzeugg. der elektr. Energie. In-8°, X-488 p. av. 452 fig. Leipzig, C. Scholtze. 18 fr. 75.

DOELTER (C.). — Die Silikatschmelzen. (3. Mitteilg.) (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.*) In-8°, 60 p. av. 14 fig. et 1 pl. Vienne, A. Hölder. 1 fr. 90.

HEIM (C.). — Die Accumulatoren f. stationäre elektrische Anlagen. 4., völlig umgearb. u. verm. Aufl. In-8°, VI-163 p. av. 85 fig. Leipzig, O. Leiner. 5 fr.

Heys (J.-W. van). — Die Elektricität, ihre Erzeugung u. Verwendung in allgemein verständlicher Darstellung. In-8°, viii-360 p. av. 432 fig. Berlin, C. Heymann. 6 fr. 25.

Hildebrandt (H.). — Lehrbuch der Metallhüttenkunde. In-8°, xvi-531 p. av. 333 fig. Hanovre, M. Jänecke. 16 fr. 25.

Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen. (Ergänzung zu « Stahl und Eisen ».) Ein Bericht über die Fortschritte auf allen Gebieten des Eisenhüttenwesens im Jahre 1903. Im Auftrage des Vereins deutscher Eisenhüttenleute bearbeitet von *O. Vogel*. IV. Jahrgang. In-8°, xvi-434 p. av. 66 fig. Düsseldorf, A. Bagel. 12 fr. 50.

Jesinghaus (F.). — Tabelle der prozentualen Spannungsverluste bei Gleich-, Ein- u. Dreiphasenwechselstrom f. die Querschnitte 1,5 : 150 qmm. In-8°, 11 p. Berlin, J. Springer. 0 fr. 65.

Jüptner (H. v.). — Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. I. Buch : Die chem. Technologie der Wärme u. der Brennmaterialen. 2 Tl. : Die techn. Feuergn. u. die Kälteerzeugg. In-8°, v-256 p. av. 182 fig. Vienne, F. Deuticke. 8 fr. 75.

Kadainka (V.). — Elemente der Elektrizität und Elektrotechnik f. Bergleute. In-8°, 304 p. av. 198 fig. Leipzig, A. Hartleben. 5 fr.

Lehmann-Richter (E.-W.). — Prüfungen in elektrischen Zentralen. 2. Tl. Prüfungen v. Anlagen m. Wasserrad-, Wasser- u. Dampf-Turbinen-Betrieb. In-8°, x-228 p. av. 189 fig. Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn. 8 fr. 75.

Lindner (M.). — Schaltungsbuch f. Schwachstrom-Anlagen. Nebst e. Anh. m. Tab. 7. Aufl. In-8°, xii-234 p. Leipzig, Hachmeister u. Thal. 2 fr. 50.

Linker (A.). — Elektrotechnische Messkunde. In-8°, viii-442 p. av. 385 fig. Berlin, J. Springer. 12 fr. 50.

Luhmann (E.). — Die Kohlensäure. Eine ausführl. Darstellg. der Eigenschaften, des Vorkommens, der Herstellg. u. techn. Verwendg. dieses Körpers. 2., dem heut. Stande der Wissenschaft u. Industrie entsprechend umgearb. u. verm. Aufl. In-8°, viii-323 p. av. 93 fig. Vienne, A. Hartleben. 5 fr.

Morck (M.). — Theorie der Weschselstromzähler nach Ferrarisschem Prinzip u. deren Prüfung an ausgeführten Apparaten. (Extr. de *Sammlg. elektrotechn. Vortr.*) In-8°, 116 p. av. 93 fig. Stuttgart, F. Enke. 4 fr. 50.

Precht (H.). — Die norddeutsche Kaliindustrie. 6. verm. Aufl., hrsg. v. *R. Ehrhardt*. In-8°, iii-62 p. av. 2 cartes. Stassfurt, R. Weicke. 2 fr. 85.

Rezelman (J.). — Die Vorgänge in Ein- u. Mehrphasengeneratoren.

(Extr. de *Sammlg. elektrotechn. Vortr.*) In-8°, IV-126 p. av. 72 fig. Stuttgart, F. Enke. 3 fr.

Schwachstromtechnik, die, in Einzeldarstellungen. Hrsg. v. *J. Baumann* u. *L. Rellstab*. II. Bd. In-8°, XXIV-368 p. av. 235 fig. München, R. Oldenbourg. 9 fr. 40.

Stierstorfer (P.). — Projektierung elektrischer Licht- u. Kraftübertragungsanlagen, m. Beiträgen hervorrag. Fachmänner. In-8°, III-V-289 p. av. 216 fig. et 14 pl. Potsdam, A. Stein. 10 fr.

Thomälen (A.). — Kurzes Lehrbuch der Elektrotechnik. 2., verb. Aufl. In-8°, VIII-517 p. av. 287 fig. Berlin, J. Springer. 15 fr.

Weber (C.-L.). — Erläuterungen zu den Sicherheitsvorschriften f. die Errichtung elektrischer Starkstromanlagen einschliesslich der elektrischen Bahnanlagen. Im Auftrage des Verbandes deutscher Elektrotechniker hrsg. 8., verm. u. verb. Ausg. In-8°, IX-239 p. Berlin, J. Springer. 5 fr.

Wedding (H.). — Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. Gewinnung u. Verarbeitg. des Eisens in theoret. u. prakt. Beziehg. unter besond. Berücksicht. der deut. Verhältnisse. 2. vollkommen umgearb. Aufl. v. des Verf. Bearbeitg. v. «Dr. John Percy's *Metallurgy of iron and steel*». (In 4 Bdn.) Mit zahlreichen Holzst., phototyp. Abbildgn. u. Taf. III. Bd. Die Gewinng. des Eisens aus den Erzen. 1. Buch. Roheisenerzeugung im Hochofen. 3. Lfg. In-8°, XVII p. et p. 663-968. Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn. 22 fr. 50. Le 1er livre du 3e vol., complet 57 fr. 50.

Weigel (R.). — Handbuch der Starkstromtechnik. I. Bd. Konstruktion u. Berechng. elektr. Maschinen u. Apparate. Erläutert durch Beispiele. (In 12 Lfgn.) 1.-6. Lfg. In-8°, IV p. et p. 1-16 av. 4 pl. Leipzig, Hachmeister u. Thal. Chaque livraison 1 fr. 60.

Zickler (K.). — Lehrbuch der allgemeinen Elektrotechnik f. Studierende der Elektrotechnik an technischen Hochschulen u. Elektroingenieure. 1. Bd. In-8°, VIII-443 p. av. 338 fig. Vienne, F. Deuticke. 12 fr. 50.

6° *Exploitation des mines. — Gîtes minéraux.*

Bansen (H.). — Der Grubenausbau. In-8°, XV-259 p. av. 352 fig. Berlin, J. Springer. 8 fr. 75.

Barvir (H.). — Ueber die wahrscheinliche Möglichkeit der Aufsuchung v. nutzbaren Erzlagerstätten mittels e. photographischen Aufnahme ihrer elektrischen Ausstrahlung. (Extr. des

Sitzungsber. d. böhm. Gesellsch. d. Wiss.) In-8°, 4 p. Prague, F. Rivnac. 0 fr. 25.

Beyling. — Versuche zwecks Erprobung der Schlagwettersicherheit besonders geschützter elektrischer Motoren u. Apparate sowies z. Ermittlung geeigneter Schutzvorrichtungen für solche Betriebsmittel. In-4°, 89 p. av. 137 fig. Essen-Ruhr, Glückauf. 2 fr. 50.

Gehring (L.). — Das Berchtesgadner Salzbergwerk. Seine Geschichte, Anlage, Einrichtgn. u. sein Betrieb. In-8°, 39 p. Berchtesgaden, K. Ermisch. 0 fr. 65.

Herbst. — Der Berghau auf der Lütticher Weltausstellung. (Extr. du *Glück auf.*) In-8°, 111 p. av. 115 fig. Essen, Verlag des « Glück auf ». 3 fr. 75.

Hofmann (A.). — Vorläufiger Bericht üb. das Golderzvorkommen v. Kasejovic. (Extr. des *Sitzungsber. d. böhm. Gesellsch. d. Wiss.*) In-8°, 2 p. Prague, F. Rivnac. 0 fr. 25.

Lemberg (H.). — Die Steinkohlenzechen des niederrheinisch-westfälischen Industriebezirks. Nach zuverläss. Quellen bearb. u. hrsg. 12. Aufl. In-8°, IV-112 p. Dortmund, C.-L. Krüger. 3 fr. 75.

Schulte (F.). — Die Grubenbahnen unter besond. Berücksicht. des Lokomotivbetriebes. In-8°, IV-56 p. av. fig. et 9 pl. Essen, G.-D. Baedeker. 5 fr.

Stadlmayr (L.). — Über Grubenlufttemperaturen u. den Einfluss des natürlichen Wetterzuges auf die Wetterwirtschaft bei einigen tiefen Schächten des Brüxer-Braunkohlenreviers. (Extr. de l'*Öst. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen.*) In-8°, 55 p. av. 1 pl. Vienne. 1 fr. 90.

Stelzner (A.-W.). — Die Erlagerstätten. Unter Zugrundelegg. der hinterlassenen Vorlesungsmanuskripte u. Aufzeichngn. bearb. v. *A. Bergeat.* II. Hälfte. 1. Abtlg. In-8°, p. 471-812, av. 66 fig. et 2 cartes. Leipzig, A. Felix. 15 fr.

Witt (O.). — Der Reibungsprozess. Eine neue mechan. Aufbereitungs-Methode f. Erze. In-8°, 42 p. av. 3 fig. Freiberg, Craz u. Gerlach. 2 fr. 50.

7° *Construction. — Chemins de fer.*

Brosius (J.) u. R. Koch. — Die Schule des Lokomotivführers. 11. verm. Aufl., bearb. v. *M. Brosius.* In-8°, XVI-619 p. av. 567 fig. et 10 pl. Wiesbaden, J.-F. Bergmann. 8 fr.

Eisenbahnstatistik, österreichische, f. d. J. 1904. I. Tl. : Hauptbahnen u. Lokalbahnen. II. Tl. Kleinbahnen u. diesen gleichzuhalt. Bahnen sowie Schleppbahnen. Bearb. im k. k. Eisenbahnministerium. In-fol., XLIV-769 p. ; XVIII-179 p. Vienne, Hof- u. Staatsdruckerei. 12 fr. 50; 5 fr.

Eisenbahn-Technik, die, der Gegenwart. Hrsg. v. *A. Blum*, *v. Borries*, *Barkhausen*. II. Bd. Der Eisenbahnbau der Gegenwart. 1. Abschn. 2. umgearb. Aufl. In-8°, IX-144 p. av. 121 fig. et 3 pl. Wiesbaden, C.-W. Kreidel. 6 fr. 75.

Ewerding (G.). — Lehrbuch der Graphostatik. In-8°, VIII-186 p. av. 283 fig. Stuttgart, F. Grub. 4 fr. 75.

Kersten (C.). — Der Eisenbetonbau. Ein Leitfaden f. Baugewerkschulen u. Baugewerksmeister. 1. Tl. : Ausführung u. Berechng. der Grundformen. 2. verm. u. verb. Aufl. In-8°, VI-176 p. av. 120 fig. Berlin, W. Ernst u. Sohn. 3 fr. 75.

Kramer (E.). — Das Versagen der Strassenbahnbremsen. (Extr. de *Elektr. Bahnen u. Betriebe.*) In-8°, 41 p. av. fig. Munich, R. Oldenbourg. 1 fr. 90.

8° *Législation. — Économie politique et sociale.*

Berggesetz vom 1. III. 1905 nebst Gesetz üb. die Gebühren in Bergbausachen vom 1. III. 1905. Gesetz vom 20. XII. 1905, betr. die Abänderg. des Berggesetzes vom 1. III. 1905. Höchste Verordng. vom 20. XII. 1905 üb. das Inkrafttreten des Berggesetzes vom 1. III. 1905. Ausführungsverordnung vom 21. XII. 1905 zum Berggesetze vom 1. III. 1905 m. Nachtrag vom 20. XII. 1905. Ministerialverordnung üb. die Fortführg. der Berg- u. Berghypothe kenbücher vom 21. XII. 1905. In-8°, 91-23 p. Weimar, H. Böhlau's Nachf. 2 fr.

Bergpolizeiverordnung, allgemeine, f. das Groszherzogt. Sachsen. Vom 16. I. 1906. In-8°, 87 p. Weimar, H. Böhlau's Nachf. 2 fr. 50.

Biedermann (E.). — Die wirtschaftliche Entwicklung der preussischen Staatseisenbahnen, veranschaulicht in Tabellen u. graphischen Darstellungen. (Extr. des *Archiv f. Eisenb.-Wesen.*) In-8°, V-56 p. av. 3 pl. color. Berlin, J. Springer. 3 fr. 75.

Buhle (M.) u. W. Pfitzner. — Das Eisenbahn. u. Verkehrswesen auf der Weltausstellung in St-Louis 1904. (Extr. du *Dingler's polytechn. Journal.*) Nebst e. Anh. : Das Automobilwesen auf der Weltausstellg. in St-Louis. Von *W. Pfitzner*. In-4°, VII-72 p. et 16 p. av. 206 fig. Berlin, R. Dietze. 3 fr. 75.

KOEHNE (C.). — Grundriss des Eisenbahnrechts m. besond. Berücksicht. Deutschlands, Oesterreichs u. der Schweiz. Ein kurz gefasstes Lehrbuch f. Juristen, Eisenbahnbeamte u. Studierende. In-8°, VII-114 p. Berlin, O. Liebmann. 2 fr. 50.

KOLBE (E.). — Regelung der Streitigkeiten zwischen Grubenbesitzer u. Tagesflächeneigentümer bei vorhandenen Bergschäden. In-8°, IV-78 p. av. 1 carte. Essen, G.-D. Baedeker. 3 fr.

WESTHOFF (W.). — Bergbau u. Grundbesitz nach preussischem Recht unter Berücksicht. der übrigen deutschen Berggesetze. II. Bd. Die Grundabtretg. Die öffentl. Verkehrsanstalten. In-8°, XXVI-437 p. Berlin, J. Guttentag. 11 fr. 90.

9° *Objets divers.*

Bleivergiftungen in hüttenmännischen u. gewerblichen Betrieben. Ursachen u. Bekämpfg. Hrsg. vom k. k. arbeitsstatist. Amt im Handelsministerium. III. Tl. Protokoll üb. die Expertise betr. die Blei. u. Zinkhütten. In-4°, X-32 p. Vienne, A. Hölder. 2 fr. 50.

BÖRNER (R.). — Zollhandbuch f. die elektrotechnische Industrie unter besond. Berücksicht. v. Deutschland, Österreich-Ungarn u. der Schweiz. I. Bd. Europa. In-8°, VII-186 p. Leipzig, Hachmeister u. Thal. 6 fr. 25.

FRIEDMANN (G.). — Die österreichische Maschinenindustrie u. der Export. In-8°, 57 p. Vienne, F. Deuticke. 1 fr. 25.

DOKULIL (T.). — Das Universaltachymeter Patent Laska-Rost zur Bestimmung v. Horizontaldistanz u. Höhenunterschied ohne jede Rechnung. In-8°, 88 p. av. fig. Vienne, L.-W. Seidel u. Sohn. 3 fr. 25.

Handbuch der Ingenieurwissenschaften in 5 Bdn. II. Bd. Der Brückenbau. Hrsg. v. T. *Landsberg*, in 1. u. 2 Aufl. v. T. *Schaffer* u. E. *Sonne*. 5. Abth. In-8°, XV-431-III p. av. 270 fig. et 14 pl. Leipzig, W. Engelmann. 20 fr.

—— 5. Tl. Der Eisenbahnbau. Ausgenommen Vorarbeiten, Unterbau u. Tunnelbau. Hrsg. v. *F. Loewe* u. *H. Zimmermann*. 2. Bd. In-8°, XII-427 p. av. 296 fig. et 3 pl. Leipzig, W. Engelmann. 15 fr.

OFFINGER (H.). — Dictionnaire portatif technologique français-italien-allemand-anglais. Contenant les termes techniques employés dans la construction des machines, l'électro-technique, la chimie, etc. 3 vol. Commençant par le français. 3e éd. In-8°, 342 p. Stuttgart, J.-B. Metzler. 5 fr. 50.

PATSCHKE (A.). — Der Sturz des Anziehungsgesetzes u. die Entdeckung des einheitlichen Weltgesetzes der Kraft. In-8°, 33 p. Munich, Seitz u. Schauer. 1 fr. 90.

SCHAROWSKY (C.). — Gewichtstabellen f. Flusseisen. Hauptsächlich verwendbar im Eisenhoch-, Brücken- u. Schiffbau, ferner im Maschinen- u. Hüttenfach. In-8°, IV-125 p. Leipzig, O. Spamer. 10 fr.

SCHMIDT (O.). — Der Portlandzement auf Grund chemischer u. petrographischer Forschung nebst einigen neuen Versuchen. In-8°, VIII-163 p. av. 8 fig. Stuttgart, K. Wittwer. 5 fr.

SIEGEL (G.). — Die Preisstellung beim Verkaufe elektrischer Energie. In-8°, VII-192 p. av. 11 fig. Berlin, J. Springer. 5 fr.

Worterbuch, illustriertes technisches, in 6 Sprachen : Deutsch, Englisch, Französisch, Russisch, Italienisch, Spanisch. Nach besond. Methode bearb. v. *K. Deinhardt u. A. Schlomann*. 1. Bd. In-8°, IV-403 p. av. 823 fig. Münich, R. Oldenbourg. 6 fr. 25.

OUVRAGES SUISSES.

BOHLER (O.). — Über die Picard'schen Gruppen aus dem Zahlkörper der 3. u. der 4. Einheitswurzel. In-8°, III-102 p. av. fig. Zürich, Rascher u. Co. 2 fr. 50.

ERNST (J.). — Konische Zahnräder. Anleitung zur Berechng., Konstruktion u. Bearbeitg. nach Tabellen u. Formeln. Praktisches Handbuch. In-8°, 60 p. av. fig. Zürich, Rascher u. Co. 1 fr. 90.

GERBER (E.). — Beiträge zur Geologie der östlichen Kientaleralpen. (Extr. des *Neue Denkschr. d. allg. schweiz. Gesellsch. f. d. ges. Naturwiss.*) In-8°, p. 21-88 av. 28 fig. et 3 pl. Bâle, Georg u. Co. 6 fr. 50.

GOPPELSROEDER (F.). — Anregung zum Studium der auf Capillaritäts- u. Absorptionserscheinungen beruhenden Capillaranalyse. In-8°, VII-239 p. Bâle, Helbing u. Lichtenhahn. 7 fr. 50.

GRUNER (H.-E.). — Die Ausnützung der Wasserkräfte der Schweiz. In-8°, 38 p. Bâle, Helbing u. Lichtenhahn. 1 fr. 25.

GRUNER (P.). — Die radioaktiven Substanzen u. die Theorie des Atomzerfalles. In-8°, IV-103 p. av. 3 fig. et 1 pl. Berne, A. Francke. 2 fr.

Gutzwiller (A.). — Die eocänen Süsswasserkalke im Plateaujura bei Basel. (Extr. des *Abhandlgn. d. schweiz. paläontolog. Gesellsch.*) In-4°, 36 p. av. 1 fig. et 4 pl. 10 fr.

Moser (R.). — Neue schweizerische Eisenbahnprojekte. Das Greina-Projekt u. die östl. Alpen-Uebergänge. (Extr. de la *Schweiz. Bauzeitg.*) In-4°, 10 p. av. fig. Zürich, Rascher u. Co. 0 fr. 75.

Prasil (F.). — Vergleichende Untersuchungen an Reaktions-Niederdruckturbinen. (Extr. du même recueil.) In-4°, 25 p. av. fig. et 2 pl. Zürich, Rascher u. Co. 2 fr. 50.

Ritter (W.). — Anwendungen der graphischen Statik. Nach *C. Culmann* bearb. 4 Tl. Der Bogen. In-8°, VII-269 p. av. 120 fig. et 3 pl. Zürich, A. Raustein. 12 fr.

Sernftal-Bahn, die. (Extr. de la *Schweiz. Bauzeitg.*) In-4°, 8 p. av. fig. Zürich, E. Rascher's Erben. 0 fr. 50.

Simplon-Lokomotiven, die. Brown, Boveri et Cie., Aktiengesellschaft. In-8°, 23 p. av. fig. Zürich. 1 fr. 50.

Städeler-Kolbe. — Leitfaden f. die qualitative chemische Analyse. Neu bearb. v. *H. Abeljanz*. 13., verm. Aufl. In-8°, XIII-128 p. Zürich, Inst. Orell Füssli. 3 fr. 75.

Stehlin (H.-G.). — Die Säugethiere des schweizerischen Eocaens. Critischer Catalog der Materialien. 1. Bd. Fasc. I-III. Perissodactylen. (Extr. des *Abhandlgn. d. schweiz. palaeontolog. Gesellsch.*) In-4°, VI-595 p. av. fig. et 11 pl. Bâle, Georg u. Co. 35 fr.

Studer (Th.). — Ueber neue Funde v. *Grypotherium Listaei* Ameghin der Eberhardtshöhle v. Ultima Esperanza. (Extr. des *Neue Denkschr. d. allg. schweiz. Gesellsch. f. d. ges. Naturwiss.*) In-8°, 18 p. av. 3 pl. Bâle, Georg u. Co. 2 fr. 50.

OUVRAGES ITALIENS.

1° *Mathématiques et Mécanique pures.*

Baccini (G.). — Polisezione dell' angolo rettilineo, ossia regola facile ed infallibile per dividere qualunque angolo rettilineo in qualsivoglia numero di parti uguali. Reggio-Emilia, tip. Artigianelli. In-0°, 14 p. (3209)

Bonaretti (G.). — Le funzioni armoniche negli iperspazi : nota. Naples, B. Pellerano. In-4°, 18 p. Extr. du *Giornale di matematiche di Battaglini*. (2061)

Bonola (R.). — La geometria non euclidea : esposizione storico-critica del suo sviluppo. Bologne, N. Zanichelli. In-8°, vi-213 p. 5 fr. (2612)

Caldarera (F.). — Corso di meccanica razionale. Volume III. Palerme, tip. Matematica. In-8°, 268 p. av. fig. 11 fr. (2083)

Pirondini (G.). — Nuovo metodo per costruire delle funzioni continue a spazi lacunari : memoria. Parme, tip. Rossi-Ubaldi. In-8°, 16 p. (352)

Soler (E.). — Sulle proiezioni merisógone. Messina, tip. D'Amico. In-8°, 43 p. (2618)

Veronese (G.). — Il vero nella matematica : discorso inaugurale dell' anno scolastico 1905-1906 nella r. università di Padova. Padoue, tip. G.-B. Randi. In-8°, 34 p. (2620)

Vitali (G.). — Sugli ordini di infinito delle funzioni reali : nota. Bologne, tip. Gamberini e Parmeggiani. In-8°, 9 p. (357)

2° *Physique et Chimie.*

Cusmano (G.). — Sull' etere n-propilico e i suoi prodotti di clorurazione diretta: estratto dalla tesi di laurea. Cagliari, tip. G. Dessì. In-8°, 28 p. (3214)

Galilei-Galileo. — Le opere. Edizione nazionale sotto gli auspici di Sua Maestà il Re d'Italia. Volume XVII. Florence, tip. Barbera di Alfani e Venturi. In-4°, 438 p. av. fig. (2087)

Grassi (U.). — Notizie sulla teoria degli ioni nelle soluzioni acquose, con una prefazione di *A. Battelli*. Pise, E. Spoerri. In-8°, 274 p. av. 2 pl. (3215)

Montanari (C.). — Sunto sinottico di chimica organica. Pise, E. Spoerri. In-8°, 21 p. 4 fr. 50. (969)

Turco (G.). — Sulle reazioni catalitiche. Milan, tip. Operai. In-8°, 100 p. (2619)

3° *Minéralogie. — Géologie. — Paléontologie.*

Agamennone (G.). — La registrazione dei terremoti. Rome, L'Elettricista. In-8°, 136 p. av. fig. et 2 pl. 3 fr. (957)

Bombicci (L.). — Mineralogia generale. Terza edizione per cura di *P. Vinassa De Regny*. Milan, U. Hoepli. In-16, xvi-219 p. av. fig. (3211)

Cacciamali (G.-B.). — Rilievi geotectonici tra il lago d' Iseo e la Valtrompia. Brescia, tip. F. Apollonio. In-8°, 29 p. av. pl. (3212)

Campana (D. del). — Fossili del Giura superiore dei Sette Comuni in provincia di Vicenza. Florence, tip. Galletti e Cocci. In-4°, 139 p. av. 7 pl. 6 fr. (962)

Evans (G.). — Il terremoto. Gênes, libr. Moderna. In-8°, 14 p. (2085)

Minio (M.). — I concetti fondamentali della cristallografia nell' insegnamento secondario resi evidenti col sussidio degli specchi. Venise, R. Damiani. In-8°, 12 p. (968)

Stiattesi (R.). — Nuove formule per la determinazione della distanza degli epicentri sismici coi dati dei sismogrammi (Osservatorio geodinamico di Quarto). Florence, tip. R. Ricci. In-8°, 8 p. av. planche. (1561)

4° *Mécanique appliquée et Machines.*

Calzavara (V.). — Motori a gas. Manuale teorico-pratico. Milan, U. Hoepli. Pet. in-8°, xxxi-423 p. av. fig.

Correale (E.). — Meccanica dei fluidi. Parte I (Idrostatica). Naples, tip. del l'Accad. r. delle Scienze fis. e mat. In-8°, 55 p. (347)

Dainotti (A.). — Come è fatto e come funziona il motore a benzina. Turin, G. Castellotti. In-8°, 36 p. av. 9 pl. 1 fr. 50 (1615)

Garuffa (E.). — Meccanica industriale : tecnologia delle industrie meccaniche. Volume V, parte I. Milan, U. Hoepli. In-8°, x-384 p. av. fig. 12 fr. (2142)

Laurenti (F.). — I motori ad explosione, a gas luce e a gas povero. Manuale pratico. Milan, U. Hoepli. Pet. in-8°, ix-361 p. av. 162 fig.

Manna (M.). — Attitro e rigidezza delle funi e catene. Bari, tip. G. Laterza e figli. In-8°, 18 p. (1030)

5° *Applications industrielles de la physique et de la chimie.*

Barni (E.). — Il montatore elettricista. 8ª edizione riveduta, aumentata ed illustrata. Milan, U. Hoepli. In-8°, viii-489 p. av. fig. 3 fr. (1025)

Grassi (G.). — Corso di elettrotecnica. Vol. II (Motori, convertitori, accumulatori, sistemi e impianti di distribuzione, lam-

pade elettriche, trazione). Turin-Rome, Casa ed. Nazionale Roux e Viarengo. In-8°, 547 p. av. fig. 16 fr. (2143)

Jervis (T.). — L'elettrotecnica nell' industria : nozioni elementari sulla produzione e sulla utilizzazione delle correnti elettriche nell' industria. Turin, S. Lattes e C. In-16, xi-370 p. av. fig. 4 fr. (426)

Lucchini (V.). — Accumulatori elettrici. Milan, U. Hoepli. In-8°, 459 p. av. fig. 3 fr. (3289)

Maria (A. de). — Stato attuale dell' industria elettrica del ferro in Italia ed all' estero : forni elettrici per la produzione dell' acciaio. Turin, S. Lattes e C. In-8°, 80 p. av. fig. (2753)

Solerі (E.). — Le centrali elettriche degli Stati Uniti d'America. Rome, l'Elettricista. In-8°, 174 p. av. 25 pl. 4 fr. (2691)

6° *Exploitation des mines. — Gîtes minéraux.*

Gallina (F.). — Economia mineraria e miniere di zolfo. Caltanissetta, tip. Ospizio Umberto I. In-16, 80 p. (2740)

Harry de Wit (A.). — L'avvenire delle ligniti italiane : la loro trasformazione in prodotti di consumo generale. Sienne, tip. s. Bernardino. In-4°, 16 p. (2204)

Ingrasci-Sesta (C.). — L'industria zolfifera siciliana ed i provvedimenti pel suo definitivo assetto. Caltanissetta, tip. fr. Arnone. In-4°, 71 p. (3343)

Marzo (A. di). — L'industria mineraria. Naples, L. Pierro. In-8°, 145 p. 6 fr. (1096)

Nasini (R.). — I soffioni boraciferi e la industria dell'acido borico in Toscana : relazione pubblicata in occasione del VI congresso internazionale di chimica applicata in Roma. Rome, tip. della r. Accad. dei Lincei. In-4°, 109 p. (3355)

7° *Construction. — Chemins de fer.*

Bellotti (G.). — Prove di resistenza al logoramento per attrito. I (Laboratorio per esperimenti dei materiali da costruzione annesso al r. istituto tecnico di Firenze). Florence, tip. G. Carnesecchi e figli. In-8°, 7 p. av. fig. (3281)

Biadego (G.-B.). — I grandi trafori alpini Fréjus, San Gottardo, Sempione ed altre gallerie eseguite a perforazione meccanica. Milan, U. Hoepli. In-8°, xv-1.228 p. et atlas de 30 pl.

Bianco (A.). — Blocco-sistema automatico per strade ferrate. Messine, tip. Filomena. In-8°, 10 p. (2677)

Caveglia (C.). — Esempi di calcolo di sezioni di solidi di cemento armato nelle quali si abbiano deformazioni complesse dovute a sforzi longitudinali semplici e ad inflessione. Rome, tip. E. Voghera. In-8°, 14 p. (3283)

Danisi (G.). — Il sistema di coordinate nell' orario grafico dei treni : studio geometrico analitico. Padoue, tip. Prosperini. In-8°, 24 p. 2 fr. (423)

Ferrucci (A.). — Il traforo del Sempione ed i passaggi alpini. Turin, fr. Bocca (V. Bona). In-8°, 270 p. av. 3 pl. 3 fr. 50. (1617)

Guidi (C.). — Lezioni sulla scienza delle costruzioni. Appendice (Le costruzioni in beton armato). Turin, tip. V. Bona. In-8°, viii-98 p. av. fig. et 5 pl. 3 fr. (425)

Marco (G. de). — Tecnologia della costruzione delle gallerie con avanzata in corona. Naples, tip. A. Trani. In-8°, 200 p. av. 10 fig. 10 fr. (1031)

Martinoli (L.). — L'esercizio intensivo delle ferrovie a forti pendenze ed in particolare delle ferrovie da Genova alla valle del Po. Parte II. Naples, tip. N. Jovene e C. In-4°, 24 p. (1618)

Regnoli (S.). — Costruzioni staticamente determinate contro i movimenti tellurici. Rome, tip. Forzani e C. In-8°, 9 p. av. 4 pl. (3293)

Roiti (L.). — Nozioni di resistenza dei materiali. Turin-Venaria Reale, R. Streglio e C. In-16, 239 p. av. fig. (1560)

Tomasatti (G.). — Sul calcolo dei rivestimenti murari per gallerie : studio comparativo e critico. Padoue, A. Draghi. In-8°, 46 p. av. 2 pl. (1041)

8° *Législation. — Économie politique et sociale.*

Legislazione sui lavori pubblici. Milan, Soc. editrice libraria. In-16, 133 p. 0 fr. 90. (3287)

Spera (G.). — L'esercizio ferroviario e le possibili riforme ed economie : studi e ricerche. Parte II. Terza edizione. Rome, tip. Coop. Sociale. In-4°, 221 p. 8 fr. (1039)

Zenari (F.). — La questione ferroviaria in Italia; rete principale e linee di interesse locale : appunti e considerazioni di un gregario. Cividale, tip. G. Fulvio. In-8°, 27 p. (435)

9° *Objets divers.*

GHERARDI (G.). — Carboni fossili inglesi; Coke; Agglomerati. Milan, U. Hoepli. Pet. in-8°, XVI-586 p. av. fig.

CARIATI (G.). — Manuale dell' ingegnere civile e dell' architetto. Terza ristampa. Turin, F. Casanova e C. In-16, XXIV-960 p. av. fig. (421)

COLOMBO (G.). — Manuale dell' ingegnere civile e industriale. 22ª edizione. Milan, U. Hoepli. In-16, XII-452 p. av. fig. (1614)

PACINOTTI (A.). — Circa alle influenze della temperatura, delle vibrazioni, della umidità, dell' elettrolisi e della untuosità sulla adesione e sullo attrito nello sfregamento fra alcuni corpi e sul lavoro di alcuni aratri : resoconto di esperimenti. Pise, tip. succ. Nistri. In-8°, 56 p. (2689)

PIRANDELLO (E.). — L'utilizzazione della forza motrice delle onde del mare e dei laghi, con appendice circa l'impiego ed il lavoro dei galleggianti-motori (sistema brevettato). Lodi, tip. succ. Wilmant. In-4°, 38 p. av. 2 pl. (2690)

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME NEUVIÈME.

MINÉRALOGIE. — GÉOLOGIE.

CHIMIE. — MÉTALLURGIE.

MÉCANIQUE. — MACHINES.

CHEMINS DE FER.

OBJETS DIVERS.

BULLETIN.

Législation étrangère.

BIBLIOGRAPHIE.

Premier semestre de 1906.

ERRATA AU TOME IX.

Page 277, ligne 15, *au lieu de* A'B', *lire* A_1B_1.
Page 284, ligne 20, *au lieu de*

$$t = -\frac{\log\left(1-\frac{p}{2}\right)}{k}, \text{ lire } t = -\frac{\log\left(1-\frac{1}{2}\right)}{k}.$$

EXPLICATION DES PLANCHES

DU TOME NEUVIÈME.

Pl. I. — Observations géologiques sur quelques sources thermales.

ANNALES
DES MINES

OU

RECUEIL

DE MÉMOIRES SUR L'EXPLOITATION DES MINES

ET SUR LES SCIENCES ET LES ARTS QUI S'Y RATTACHENT

PUBLIÉES

SOUS L'AUTORISATION DU MINISTRE DES TRAVAUX PUBLICS.

DIXIÈME SÉRIE.

TOME IX.

6e LIVRAISON DE 1906.

PARIS
H. DUNOD ET E. PINAT, ÉDITEURS
SUCCESSEURS DE Vve CH. DUNOD
49, Quai des Grands-Augustins, 49

1906

TABLE DES MATIÈRES.

JUIN.

PARTIE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE.

BULLETIN.

BIBLIOGRAPHIE.

PARTIE ADMINISTRATIVE.

Mai.

G. PINETTE*, A CHALON-S-SAONE

MACHINES POUR MINES

APPAREILS ÉLECTRIQUES A VAPEUR ET A AIR COMPRIMÉ

VENTILATEURS syst. GENESTE-HERSCHER

Rendement garanti supérieur
à celui de n'importe quel appareil similaire connu à ce jour

TUYAUX D'AÉRAGE

TREUILS POUR EXTRACTION ET FONÇAGE

MACHINES D'EXTRACTION ET TREUILS DE SECOURS

Treuils électriques, Treuils à courroie, Treuils à turbine

POMPES ÉLÉVATOIRES

à grande vitesse : électriques, à vapeur, à air comprimé

Pompes hélico-centrifuges

POMPES FRANÇAISES A ACTION DIRECTE, POMPES A COURROIE

COMPRESSEURS D'AIR ET POMPES A VIDE

Syst. WEISS, à tiroir

BOSSEYEUSES ET PERFORATRICES

CRIBLE GIRATOIRE SYST. E.-B. COXE

Pour houilles, coke, minerais, etc., etc.

Production considérable dans un appareil de dimensions restreintes

INSTALLATIONS COMPLÈTES

DE CASSAGES, TRIAGES, LAVAGES

Casse-Coke, Casse-Charbon, Chaînes à godets

Chevalements métalliques, Molettes

Cages d'extraction fer ou acier avec parachute

Paliers à rotule Roquel, évitant le frottement des câbles sur les joues des molettes

CONDENSATIONS CENTRALES

à contre-courant, système Weiss

ENREGISTREURS DE CORDÉES POUR MACHINES D'EXTRACTION

SYSTÈME ROQUEL

CHAUFFAGE PAR LA VAPEUR

Installations pour Puits, Bureaux, Habitations, etc., etc.

MACHINES ET CHAUDIÈRES A VAPEUR

Devis, Études d'installations, Renseignements.—Catalogues sur demande

EXPOSITION UNIVERSELLE 1900 GRAND PRIX
PARIS — Médaille d'Or

1878 — Médaille d'Argent
1889 { Croix de la Légion d'Honneur
2 Médailles d'Or

G. PINETTE*, CHALON-S-SAONE (FRANCE)

MAISON FONDÉE EN 1830
Personnel : 250 Ouvriers
Surface occupée par les Usines : 30.000 m.c.

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE

POUR LA

FABRICATION DE LA DYNAMITE

Procédés A. NOBEL

Paris, 1900

Hors Concours. Membre du Jury

SIÈGE SOCIAL : 12, Place Vendôme, PARIS

USINES
- **à Paulilles, près Port-Vendres** (Pyrénées-Orientales).
- **à Ablon, près Honfleur** (Calvados).
- **à La Rachée, près Saint-Chéron** (Seine-et-Oise).

Dynamite-Gomme, pour roches très dures. — Dynamite, n° 1 guhr, n° 1 gélatinée n° 1 à l'ammoniaque, pour roches dures. — Dynamite, n° 0, pour travaux sous l'eau. — Dynamites, n° 2 et n° 3, pour terrains moins résistants.

Explosifs spéciaux pour charbonnages grisouteux (Décret du 1er août 1890)

Grisoutine-Gomme pour travaux au rocher. — Grisoutine B pour travaux dans le charbon.

Mèches de mineurs. — Capsules pour Dynamite. — Amorces, Câbles, Fils et Appareils électriques pour sautage des mines. — Marmites suédoises ou Seaux à dégeler la Dynamite.

La Correspondance doit être adressée au SIEGE SOCIAL

TRÉFILERIE, CABLERIE MÉTALLIQUE

DE LA

COMMISSION DES ARDOISIÈRES D'ANGERS

LARIVIÈRE & Cie

CH. FOUINAT

TÉLÉPHONE 417-77 — 170, Quai Jemmapes, PARIS — TÉLÉPHONE 417-77

CABLES MÉTALLIQUES RONDS & PLATS

EN FER, ACIER, CUIVRE

Pour Mines, Carrières, Houillères, Plans inclinés, Cabestans, Appareils à lever, Manœuvres courantes et dormantes de marine et de batellerie, Transmission de force motrice, Signaux, Horlogerie, Paratonnerres, Puits, Clôtures

EXPOSITIONS UNIVERSELLES, PARIS 1889-1900

Membres du Jury — Hors Concours

CINQ GRANDS PRIX : Anvers 1894 — Rouen 1896 — Bruxelles 1897

ENVOI FRANCO DE TOUS RENSEIGNEMENTS

H. DUNOD et E. PINAT, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe

ANNALES DES TRAVAUX PUBLICS DE BELGIQUE

Tous les 2 mois

Une livraison de 300 pages environ, avec figures et planches

ABONNEMENT ANNUEL : FRANCE ET ÉTRANGER : **18 FR. 50**

*Une livraison spécimen est adressée sur demande contre **0** fr. **50** (frais d'envoi)*

LES NOUVEAUX LIVRES SCIENTIFIQUES & INDUSTRIELS

BIBLIOGRAPHIE TRIMESTRIELLE

Avec table des matières de tous les livres français

ABONNEMENT ANNUEL : FRANCE ET ÉTRANGER : **2 FR. 50**

Un numéro spécimen est envoyé gratuitement sur demande

ENTREPRISE GÉNÉRALE DE FORAGES ET SONDAGES

TÉLÉPHONE 712.50 — **H. BECOT,** *Ingénieur (A. et M.)* — **TÉLÉPHONE 712.50**

PORTET & BERNARD, Ingénieurs civils, Successeurs

25, rue de la Quintinie, Paris-Vaugirard

RECHERCHES D'EAU, DE MINES, PÉTROLE, SEL, ETC.

PUITS ARTÉSIENS, PUITS ABSORBANTS

Forage à grandes sections

CAPTAGE DE SOURCES

Vente d'appareils et outils de sondages pour Missions scientifiques, Entreprises coloniales, etc.

ENVOI DU CATALOGUE ILLUSTRÉ, FRANCO SUR DEMANDE

H. DUNOD et E. PINAT, Éditeurs, 49, Quai des Grands-Augustins, 49, PARIS

VIENT DE PARAITRE

COURS D'EXPLOITATION DES MINES

PAR

HATON DE LA GOUPILLIÈRE, Inspecteur général des mines

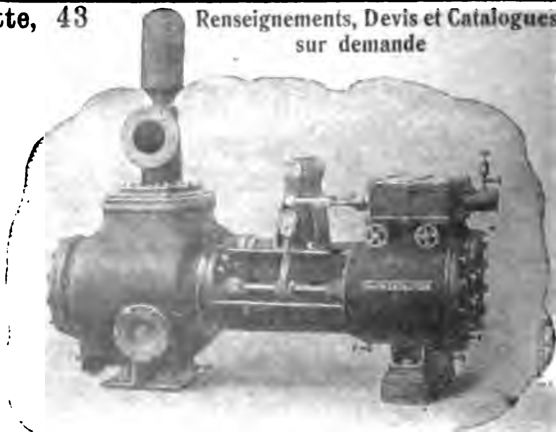
TROISIÈME ÉDITION, REVUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE

PAR

JEAN BÈS DE BERC, Ingénieur au corps des mines

TOME PREMIER. — Un beau volume 25 × 16, de xviii-1002 pages, avec 663 figures

ix de souscription à l'ouvrage complet qui formera trois volumes : 90 francs



EXPLICATION DES PLANCHES.

JUIN.

NÉANT.

TOURS. — IMPRIMERIE DESLIS FRÈRES.

L'Éditeur-Gérant : H. DUNOD.

